Beiträge zur Kenntnis der Spiropyrane.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Bonn

von

Hubert Wübken

aus Billerbeck.

BONN 1928
Verein Studentenwohl e. V., Bonn.

Referent: Prof. Dr. Dilthey.
Korreferent: Prof. Dr. Pfeiffer.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn.

Dem Andenken meiner teuren Mutter
und meinem lieben Vater in Dankbar-
keit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Dilthey.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Dilthey für die vielseitigen Anregungen und die überaus liebenswürdige Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen tiefst empfundenen Dank aussprechen.

Die Arbeit wurde im Januar 1926 begonnen und der experimentelle Teil Mitte Juli 1927 abgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

I. Über die Farberscheinungen der Spiropyrane 1
II. Die Salze der Spiropyrane 4
III. Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Spiropyrane 7
IV. Die Oxydation der Spirodinaphthopyrane mit Wasserstoffsuperoxyd 15
V. Über die Kondensationsfähigkeit der Spiro-di-naphthopyrane mit einem weiteren Mol 2-Oxy-1-naphtaldehyd . . . 19
VI. Zusammenfassung 21

Experimenteller Teil.

I. Kondensationen mit Salicylaldehyd.
A. Kondensationen von 2 Mol Salicylaldehyd mit 1 Mol Keton.
1. 2-(2-Oxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumchlorid . 23
2. 3-Methyl-spiro-dibenzopyran 23
3. 2-(2-Oxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumperchlorat 24
4. 2-(2-Acetoxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumperchlorat 24
5. 2-(2-Oxy-ω-amyl-styryl)-benzopyryliumperchlyrat . 25
6. 3-Amyl-spiro-dibenzopyran 25
7. 3,3'-Diäthyl-spiro-dibenzopyran 26
B. Kondensationen von 1 Mol Salicylaldehyd mit 1 Mol Keton.
8. 2,3-Dimethyl-(bezw. 2-Äthyl-)-benzopyranol . . . 26
9. 2,3-Dimethyl- (bezw. 2-Äthyl-)-benzopyryliumperchlorat 27

II. Kondensationen mit Resorcylaldehyd.

10. Die Darstellung des Resorcylaldehyds 28
11. 2-(2,4-Dioxy-ω-methyl-styryl)-7-oxybenzopyryliumchlorid 29
12. 2-(2,4-Dioxy-ω-methyl-styryl)-7-oxybenzopyryliumperchlorat 29
13. 2-(2,4-Diacetoxy-ω-methyl-styryl)-7-acetoxybenzopyryliumperchlorat 30
14. 2-(2,4-Dioxy-ω-methyl-styryl)- [bezw. 2-(2,4-Dioxystyryl)-3-methyl]- benzopyryliumchlorid 31

III. Kondensationen mit 2-Oxy-1-naphtaldehyd.

A. Kondensationen von 2 Mol Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol Keton . . . . . .

15. Die Darstellung von 2-Oxy-1-naphtaldehyd . . 31
16. 2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-methyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumchlorid 32
17. 3-Methyl-spiro-di-naphthopyran 33
18. 2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-methyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat 33
19. 2-(2-Acetoxy-5,6-benzo-ω-methyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat 33
20. Kondensation von 2 Mol Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol Cyklohexanon. Salzsaures Salz 34
21. Perchlorat 34
22. Pseudobase 35
23. 2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-amyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumchlorid 35
24. 2-Amyl-spiro-di-naphthopyran 35
25. 2-(2-Acetoxy-5,6-benzo-ω-amyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat 36

B. Kondensationen von 1 Mol Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol Keton.

26. 2-Methyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat . . . 36
27. Oxydationsversuch dieses Perchlorates 37
28. 2-Äthyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat 37
29. Oxydationsprodukt desselben 38
30. Oxim dieses Oxydationsproduktes 38

31. 2-Äthyl-3- methyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat 39
32. Oxydationsversuch 40
33. 2-Propyl-3-äthyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat . 40
34. Oxydationsversuch 40
35. Kondensation von 1 Mol. Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol. Cyklohexanon. Perchlorad 41
36. 2-Phenyl-3-methyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat 42
37. Salzsaures Salz 41
38. 2-Benzyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat . . . 42
39. Oxydationsprodukt desselben 43
40. Oxim des Oxydationsproduktes 43
41. Anhydrobase des 2-Benzyl-5,6-naphthopyryliumperchlorates 43
42. 2-Benzyl-3-phenyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat 44
43. Anhydrobase dieser Perchlorates 44

IV. Versuche.

44. Versuch über Anlagerung von Zinntetrachlorid an die Spiropyrane 45
45. Kondensationsversuch von Methoxyphenylaceton mit Oxynaphtaldehyd 45
46. Kondensationsversuch von Methylbenzoylketoxim bezw. Acetylbenzoyl mit Oxynaphtaldehyd . . 45
47. Kondensationsversuch von Diacetyl, bezw. Diacetylmonoxim mit Oxynaphtaldehyd 46

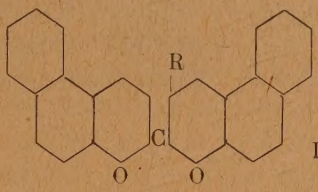
V. Anhang.

Kondensationen von Salicylaldehyd, Benzaldehyd und Anisaldehyd mit Diacetylmonoxim.

48. Kondensation von Diacetylmonoxim und Salicylaldehyd 46
49. Kondensation von Diacetylmonoxim und Benzaldehyd 47
50. Base dieses Kondensationsproduktes 47
51. Kondensation von Diacetylmonoxim und Anisaldehyd 48
52. Base dieser Kondensation 48

THEORETISCHER TEIL.

Durch W. Dilthey und E. Hölterhoff[1]), wie auch von Löwenbein und Katz[2]) konnte festgestellt werden, daß Spiro-di-naphthopyrane von der Formel I.

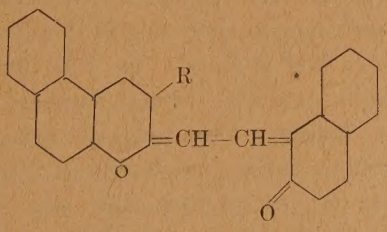


I.)

die im festen Zustand vollkommen farblos sind, beim Erhitzen ihrer Lösungen intensiven blauen Farbton annehmen, um beim Erkalten wieder zur Farblosigkeit zurückzukehren. Auch im Schmelzfluß läßt sich das Auftreten der blauen Farbe beobachten, die mit dem Erstarren wieder verschwindet.

Für die Deutung dieser merkwürdigen Tatsache kommen zwei Möglichkeiten in Frage.

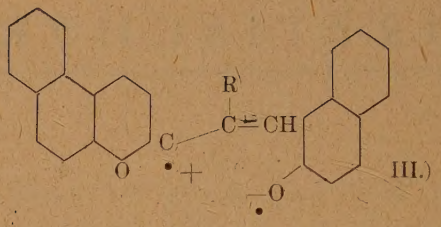
I. Die einseitige Umlagerung in ein o-chinoides System (Formel II.) wie Löwenbein und Katz annehmen, oder



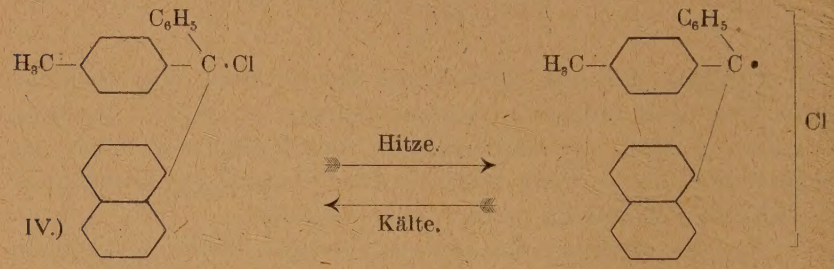
II.)

II. Die ionoide Dissociation in dem Sinne, daß ein elektrischer Gegensatz zwischen C und O, und somit ein intramolekularer Salzzustand mit einem heteropolaren ortig einfach ungesättigten positiv geladenen C.-Atom und einem ebensolchen negativ geladenen O-Atom entsteht, wie Formel III. versinnbildet.

1) E. Hölterhoff, Dissertation Bonn 1927.
2) Ber. 59, 1377 (1926).



Daß eine solche ionoide Dissociation von einer farblosen Substanz zu einer farbigen Verbindung führen kann, konnte von W. Dilthey[1]) an dem Verhalten einiger Triarylmethylhalogenide dargetan werden. Phenyl-tolyl-naphthyl-chlormethan (Formel IV.)



kalt: farblos. heiß: violett.

z. B., das sich in heißem Chlorbenzol violett löst, hat in kalten Lösungen jede Farbe wieder eingebüßt. Daß diese Erscheinung nur auf einem Funktionswechel des Halogens beruhen kann, geht daraus hervor, daß Zugabe von Natriumacetat, welches das Chlor als Natriumchlorid bindet, gleichzeitig die Farbe zum Verschwinden bringt. Der kausale Zusammenhang, wie er sich hier zwischen Farbe und Stellung des Halogens zeigt, ist am einfachsten so zu deuten, daß man die koordinative Lücke,[2]) die beim Abdrängen des Chlors aus der direkten Bindungssphäre des Kohlenstoffs in die indirekte ionoide Sphäre entsteht, für die Farberscheinung verantwortlich macht; denn ein Hereinwandern des Halogens in dieselbe, oder Ersatz durch Hydroxyl oder Wasserstoff führt wieder zur farblosen Substanz. Da nun die äußeren Bedingungen dieser Erscheinungen denen der Spiro-di-naphthopyrane so augenfällig ähnlich

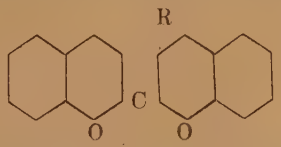
1) I. pr. (2) 109, 273. (1925).

2) In obiger Formel durch einen Punkt angedeutet.

sind, liegt die Annahme nicht fern, daß auch dort farbloser und farbiger Zustand mit einer elektrolytischen Dissociation in Beziehung stehen. Dies würde in Übereinstimmung zu bringen sein mit der W. Dilthey-schen Chromophor-Theorie [1]), wonach heteropolare ortig ungesättigte C-, N-, seltener S- und O-Atome die Chromophore unserer farbigen Salze und Farbsalze sind.

Gegen die chinoide Formulierung spricht auch der Umstand, daß von den beiden isomeren Formen die farblose die beständigere ist, während nach bisher bekannten Beispielen immer die farbige chinoide Form gegenüber der farblosen benzoiden den Vorzug der größeren Beständigkeit hat. Das Hauptargument gegen die chinoide Erklärung aber muß in der Tatsache erblickt werden, daß Piperidin, welches bei eigentlichen Chinonen niemals hypsochromen, sondern meist bathochromen Effekt verursacht, bei den Spiro-di-naphthopyranen, wie W. Dilthey und R. Witzinger [2]) zeigen konnten, das Auftreten der Farbe in erhitzten Lösungen verhindert.

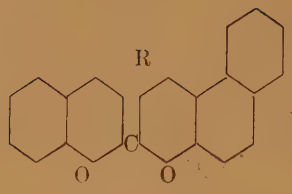
Um den Grenzfall der farbigen Dissociation bei den Spiropyranen zu ermitteln, führte ich Spyropyrankondensationen mit Salicyl- und Resorcylaldehyd durch und konnte feststellen, daß die Spiro-di-benzopyrane des Salicylaldehyds (Formel V.)



V.)

keinerlei Farberscheinungen, weder in erhitzten Lösungen, noch im Schmelzfluß zeigen. Auch diese Tatsache spricht gegen die chinoide Umlagerung, denn die Tendenz des Sauerstoffs in den chinoiden Zustand überzugehen, müßte sich auch hier zeigen. Um dem Einwand, daß nur der Naphthalinrest die chinoide Umlagerung bedinge, zu begegnen, wurden von W. Dilthey, C. Berres, E. Hölterhoff und H. Wübken [3]) gemischte Spiropyrane, die auf der einen Seite den Salicyl- und auf der andern Seite den 2-Oxy-1-naphtaldehydrest tragen, synthetisiert. (Formel VI.)

1) I. pr. (2) 109, 273 (1925). C. 1925, I 2687.
2) Ber. 59, 1856 (1926).
3) J. pr. (2) 114, 179 (1926).



VI.)

Obwohl hier die Bildung eines o-Naphthochinons möglich ist, stellt sich dennoch ein Farbigwerden unter den bekannten Bedingungen nicht ein. Erst durch die starke Belastung von zwei Naphthopyranringen wird das C-Atom in der Hitze veranlaßt, das O-Atom ionoid abzustoßen.

Für die Annahme der ionoiden Dissociation im Gegensatz zur chinoiden Umlagerung, mag noch folgende wichtige Beobachtung angeführt werden.

Ich konnte feststellen, daß das Spiro-di-naphthopyran von der Formel I., in welcher R Amyl (C_5H_{11}) bedeutet, in absolut trockenem Pyridin in der Hitze zunächst nur schwach violletten Farbton annimmt. Beim Zugeben von nur wenig Wasser zur heißen Lösung tritt momentan tiefes Blau auf.

Da eine chemische Einwirkung des Wassers nicht nur nicht günstig, sondern durch Bildung der farblosen Pseudobase für das Farbigwerden sogar schädlich wirken müßte, kann der starke Farbeffekt, den es verursacht, nicht auf diesem Einfluß beruhen. Sehr gut aber ordnet sich diese Beobachtung unserer Vorstellung, daß die Farbe mit der ionoiden Dissociation verknüpft ist, ein; denn daß eine solche durch Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante begünstigt werden kann, bedarf keiner weiteren Erörterung.

Über die Salze der Spiropyrane.

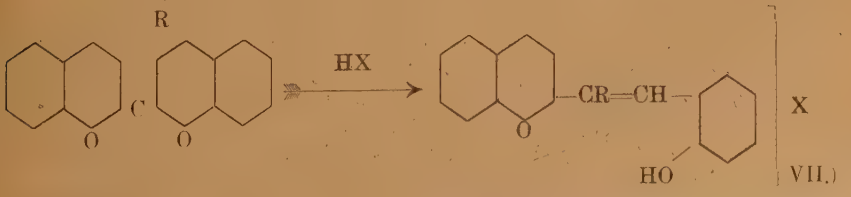
Zur Kondensation mit den entsprechenden Oxyaldehyden verwandte ich nicht wie Löwenbein und Katz[1]) Acetessigesterderivate, sondern einfach Aceton und seine Derivate. Die in alkoholischer oder essigsaurer Lösung unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff erhaltenen salzsauren Salze, sind

1) l. c.

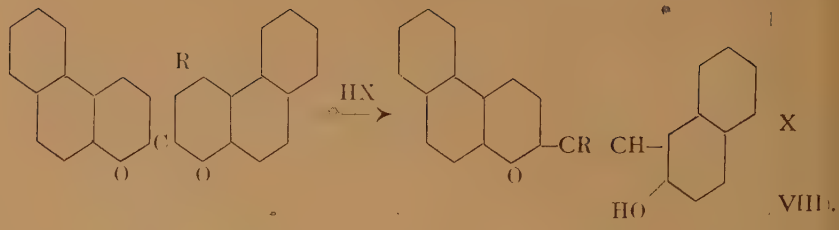
trotz ihrer oft sehr schönen kristallinen Form doch für die Analyse nicht geeignet. Als halbsaure Salze haben sie etwa ein halbes Mol. Chlorwasserstoff locker gebunden. Wenn sie auch beim Liegen an der Luft und noch rascher beim Erhitzen, die saure Komponente teilweise verlieren, so erhält man doch die neutralen Salze erst nach wochenlangem Trocknen über gebrannten Kalk. Analysen von frisch hergestellten Substanzmengen ergaben ungefähr den für $1^1/_2$ Säurerest berechneten Wert, während andere Untersuchungsergebnisse darauf schließen ließen, daß die Abgabe des Halogenwasserstoffs in zweifach sauren Salzen leicht auf halbem Wege stehen bleibt. Der Schmp. dieser salzsauren Salze ist durch ihre dauernde Zustandsänderung recht variabel.

Stabilere Verhältnisse liegen bei den Perchloraten vor, deren Kristallisationsfähigkeit sehr gut ist und meist sofort analysenrein erhalten werden. Sie enthalten stets auf ein Mol. Spiropyran ein Mol. Säure, sind also einsäurige Salze. Der Schmelzpunkt hat meist ein größeres Intervall. Es läßt sich kein ruhiger Schmelzfluß, sondern nur ein plötzlicher Zersetzungspunkt beobachten, der durch zögerndes Erwärmen gegenüber schnellerem Erhitzen um 10—15° differieren kann.[1] Bei den Kondensationsprodukten mit Resorcylaldehyd liegt der Schmelzpunkt sehr hoch, (über 320°), er ist deshalb bei den Salzen dieser Reihe nicht angegeben.

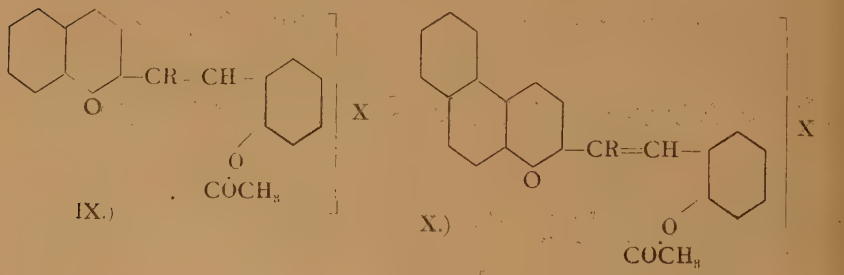
Die Salzbildung bei den Spiropyranen erfolgt in der Weise, daß sich unter dem Einfluß der Säure ein Pyryliumring unter Aufrichtung einer freien Hydroxylgruppe und einer andern freien Valenz öffnet. Sie führt demnach zu einem o-Oxystyryl-benzopyryliumsalz, bew. 4-Oxy-5, 6 benzostyryl-naphthopyryliumsalz, wie dies durch Formel VII. und VIII. veranschaulicht wird.



1) Die Schmelzpunkte werden somit von den verschiedenen Autoren recht unterschiedlich angegeben.



Die Möglichkeit einer doppelten Ringöffnung war insofern gegeben, als die salzsauren Salze zwei Chloratome enthalten, und die Bevorzugung eines Ringes vor dem andern nicht erwiesen ist. In diesem Falle müßten Derivate des Dibenzalacetons entstehen, worüber die Acetylierung Aufschluß geben konnte. Bei einfacher Ringöffnung durfte nur eine Acetylgruppe aufgenommen werden, (s. Formel IX; X).



während bei Formulierung der Salze als Derivate des Dibenzalacetons zwei Hydroxylgruppen der Acetylierung offen standen. Die Analysenwerte bestätigen die erstere Annahme. Als weiteres Argument gegen die Existenz von Dichloriden, die durch Öffnung beider Ringe entstanden wären, läßt sich die Tatsache anführen, daß die o-Oxy-styryl-pyryliumsalze mit conzentrierter Schwefelsäure die charakteristische Pyryliumfluorescenz zeigen, demnach ein Pyryliumring noch erhalten sein muß.

Das Spiropyran aus Resorcylaldehyd, das wegen seines rotblauen Farbwechsels von der sauren zur alkalischen Lösung recht bemerkenswert ist, nimmt drei Acetyle auf, wovon zwei auf die phenolischen Hydroxylgruppen entfallen.

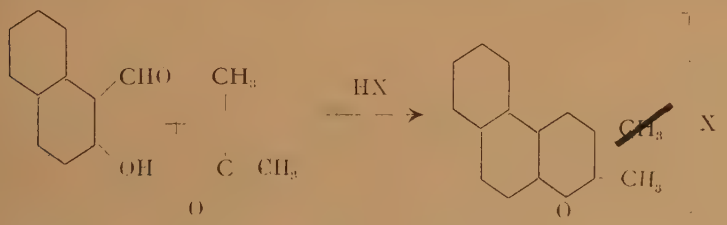
Der Salzbildung analog ist bekanntlich die Anlagerung von Metallhalogeniden aufzufassen. Unter dem Einfluß von Zinntetrachlorid liefern die Spiropyrane tieffarbige Verbindungen vom Farbcharakter der zugehörigen Perchlorate. Nähere An-

gaben können jedoch über diese Anlagerungsprodukte nicht gemacht werden, da sie sich als außerordentlich unbeständig erwiesen und sich beim Luftzutritt sofort zersetzten. Sie gehen dabei anscheinend in die salzsauren Salze über.

Mit Hilfe von Alkalien geben die o-Oxystyrylpyryliumsalze leicht das ihnen zugrunde liegende Spiropyran, das farblos und wasserunlöslich ist und demnach den Charakter einer Pseudobase hat, zurück. Die Pyranolbase ist, wie auch schon Dekker und Fellenberg[1] erkannten, nicht existenzfähig, sondern spaltet spontan Wasser ab.

Der Reaktionsmechanismus bei der Bildung der Spiropyrane.

Unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff muß sich aus dem o-Oxyaldehyd und Aceton zunächst das 2-Methylbenzopyryliumsalz bezw. das 2-Methylnaphthopyryliumsalz bilden.



XI.)

W. Dilthey und J. Fischer[2] konnten nun bei Salzen des einfachen Pyryliums die große Reaktionsfähigkeit solcher Wasserstoffatome, die Methylgruppen in α-Stellung angehören, dartun; während schon Borsche[3] die Reaktionsfähigkeit α-ständiger Methylengruppen in der Benzopyryliumreihe er-

1) A. 364, 1. (1908).
2) Ber. 56, 1012. (1923). Ber. 57, 1653. (1924).
3) A. 411, 38. (1915).

kannt hatte, was später von Buck und Heilbron[1]) auf eine Reihe von α- und γ-ständigen Methylengruppen übertragen wurde.

Es waren somit nach diesen Erfahrungen, durch die bevorzugte Stellung der Methylgruppe, wie sie sich in dem primär entstandenen Benzopyryliumsalz bezw. Naphthopyryliumsalz vorfindet, gute Vorbedingungen zur Weiterkondensation mit einem weiteren Mol. Oxyaldehyd gegeben.

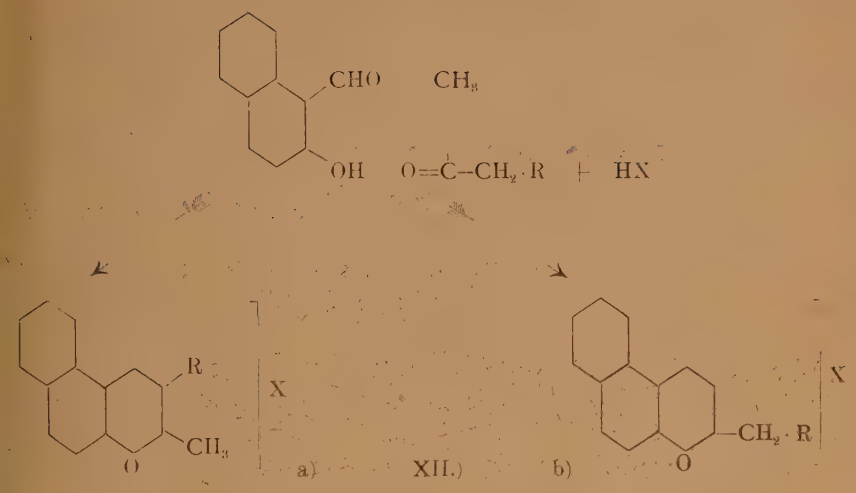
In der Tat läßt sich die erste Reaktionsstufe nur schwer isolieren, und als Endprodukt der Kondensation erhält man, vorwiegend auch wenn man die Komponenten im Verhältnis 1 : 1 anwendet, o-Oxystyrylpyryliumsalze bzw. Spiropyrane. Die Tendenz zur Bildung der Dialdehydsalze ist so groß, daß es schon eines erheblichen Überschusses an Keton bedarf, um eine auch nur einigermaßen ins Gewicht fallende Ausbeute an einfachen, gelben Naphthopyryliumverbindungen zu erhalten. Nach meinen Erfahrungen werden diese in der Oxynaphtaldehydreihe einfacher gewonnen, wenn man anstatt Chlorwasserstoff 70% Schwefelsäure zur Kondensation verwendet, wobei die Komponenten nicht in Alkohol, welcher die Weiterkondensation begünstigt, sondern in Eisessig oder im Überschuß des Ketons gelöst werden. Über Ausbeuten von 30—40% wird man auch dann allerdings kaum hinauskommen, da die Bildung der blauen o-Oxystyryl-naphthopyryliumsalze nie ganz verhindert werden kann und die Trennung beider Salze stark auf Kosten der Ausbeute geht.

Daß es sich bei den gelben Naphthopyryliumsalzen wirklich um die Primärprodukte handelt, konnte dadurch erwiesen werden, daß sie sich nach Isolierung sehr leicht mit einem weiteren Molekül Aldehyd in Reaktion bringen lassen, und dadurch die o-Oxystyryl-naphthopyryliumsalze liefern. Über die Bedingungen der Weiterkondensationsmöglichkeit s. weiter unten.

Verwendet man zur Kondensation einseitig substituierte Derivate des Acetons z. B. Methyläthylketon, so sind theoretisch zwei Naphthopyryliumsalze zu erwarten, jenachdem die Methyl- oder die Methylengruppe mit dem Aldehydsauerstoff reagiert.

Durch folgendes Reaktionsschema werden die beiden isomeren

1) C. 1924 I. 2137.

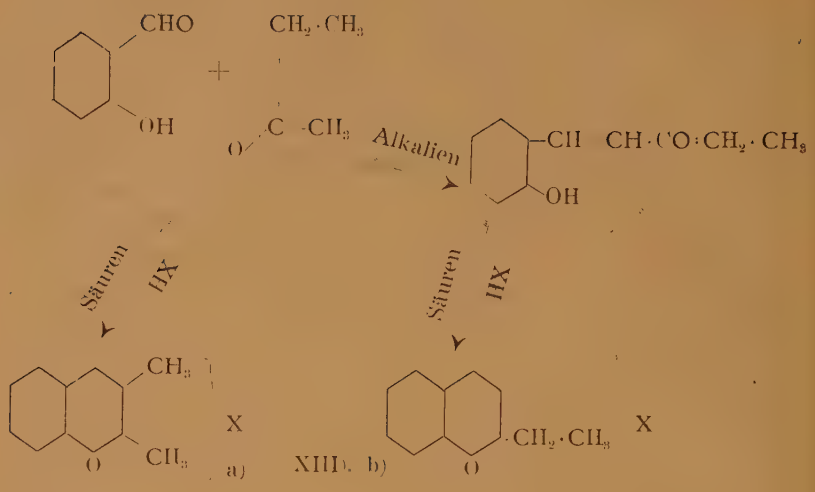


Verbindungen gekennzeichnet, die sich dadurch unterscheiden, daß bei dem Salz von der Formel XII. a das R sich in der 3-Stellung des Pyryliumringes befindet, während es bei dem isomeren Produkt in der Seitenkette untergebracht ist.

Da man nun aber praktisch immer nur ein Salz von stets gleichem Schmelzpunkt, gleicher Kristallform und gleichen Eigenschaften erhält, scheint die Reaktion eindeutig zu verlaufen, die durch die Entscheidung der Frage, ob das Methyl oder das Methylen mit dem Aldehydsauerstoff reagiert, festgelegt ist.

In der Salicylaldehydreihe hat bereits Decker[1]) auf die verschiedenen Kondensationsmöglichkeiten mit Methyläthylketon hingewiesen. Fußend auf Harriés und Müller[2]), die für die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Methyläthylketon dartun konnten, daß in saurer Lösung die Methylengruppe und in alkalischer Lösung das Methyl reagiert, nimmt Decker an, daß analog bei der Kondensation mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Säuren das Methylen und bei Verwendung von Alkali das Methyl reagiert. Im ersteren Falle formuliert er demnach das Kondensationsprodukt als ein 2, 3-Dimethylbenzopyryliumsalz (Formel XIII a) und im andern Falle als ein 2-Äthylbenzopyryliumsalz (Formel XIII b) welch letzteres durch Ringschluß des durch alkalische Kondensation dargestellten o-Oxybenzaläthylmethylketons erhalten wird.

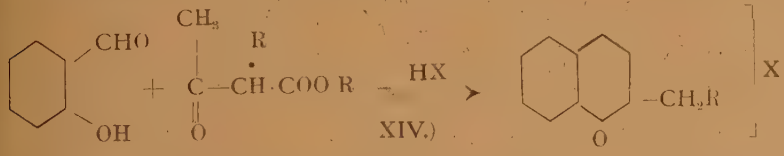
1) l. c.
2) Ber. 35, 970. (1912).



Ich habe die Arbeit Deckers teilweise wiederholt und gefunden, daß bei der alkalischen Kondensation unter genauer Beachtung der Vorschrift wohl das Chalkon zu erhalten ist, daß ein Ringschluß durch Säuren zum Pyryliumsalz jedoch nach den gemachten Angaben, die wenig bestimmt lauten und recht gewaltsam anmuten, scheitert. Die direkte Kondensation von Aldehyd und Keton zum Benzopyryliumsalz mit Hilfe von Schwefelsäure war dagegen durchführbar. Die Angaben über die leichte Zersetzung dieses Kondensationsproduktes, insbesondere des Eisenchloriddoppelsalzes fand ich bestätigt. Größere Differenzen ergeben sich jedoch hinsichtlich des Schmelzpunktes, der für dieses Salz von Decker mit 117—118° verzeichnet wird, während das von mir erhaltene Produkt (goldig glänzende schön kristalline Nadeln) bei 103—104° schmolz. Die isomere Verbindung, das Eisendoppelsalz des 2-Äthylbenzopyranols hat nach Decker den Schmelzpunkt von 68—70°, konnte demnach bei mir wohl nicht vorliegen. Es bleibt somit fraglich, ob das von Decker erhaltene Kondensationsprodukt überhaupt gefaßt wurde.

Es ist anzunehmen, daß die Methode Deckers, durch Synthese der beiden isomeren Produkte auf verschiedenen Wegen, den Reaktionsverlauf aufzuklären, wohl nicht zum Ziel führt. Decker selbst hebt schon die Lückenhaftigkeit seines Schlusses, wonach die Erfahrungen von Harriés ohne weiteres auf die Kondensation mit Salicylaldehyd übertragen werden, hervor.

da nach seinen Erfahrungen „Salicylaldehyd unter Umständen auch in saurer Lösung mit dem Methyl reagieren kann".
Auch neuere Untersuchungen von japanischer Seite[1]) bestätigen, daß bei saurer Kondensation von Methyläthylketon mit den verschiedensten aromatischen Aldehyden sowohl Verbindungen vom Typus R. CH : CH. CO.C (CH_3) : CH. R, wonach also die Methyl- wie auch die Methylengruppe reagiert, als auch Verbindungen vom Typus R . CH : C (CH_3) . CO . CH_3, wonach nur die Methylengruppe des Ketons reagiert, vorkommen.
Die zuerst von Löwenbein und Katz geäußerte Ansicht, daß bei Verwendung von α-alkylierten β-Ketonsäureestern anstelle der Ketone selbst, die mit o-Oxyaldehyden primär entstehenden Reaktionsprodukte eindeutig zu formulieren seien, in dem Sinne, daß sich z. B. bei Anwendung von α-Alkylacetessigester unter Eliminierung des $CO_2C_2H_5$ ein 2-Methyl-3-alkylbenzopyryliumsalz bilden müßte, wird neuerdings auch von Satish Chandra De[3]) geteilt. W. Dilthey[4]) konnte jedoch bereits darauf hinweisen, daß diese Methode zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus doch nicht eindeutig genug ist, da der Acetessigester auch derartig reagieren kann, daß der Aldehyd in die Methylgruppe eingreift. (s. Formel XIV).



Zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes habe ich die Kondensationsprodukte mit Oxynaphtaldehyd herangezogen, da die Naphthopyryliumsalze vor den Benzopyryliumsalzen den Vorzug der größeren Beständigkeit haben. Im folgenden seien die Ketone aufgeführt, die mit je einem Mol 2-Oxy-1-Naphtaldehyd unter dem Einfluß von Säuren in Reaktion gebracht werden konnten.

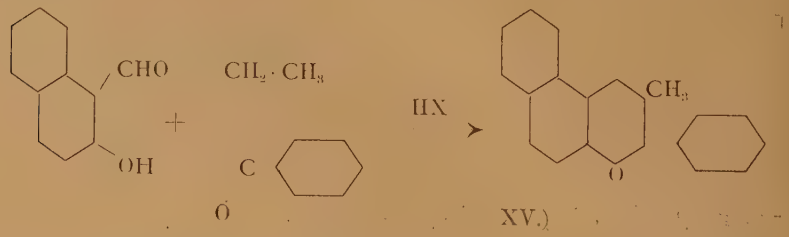
1. Aceton
2. Methyläthylketon
3. Methylbenzylketon

1) Kenji Iwamoto, Bull. ch. Soc. Jap. 2. 51/57. (C. 1927 I. 2730).
2) l. c.
3) Satish Chandra De, Quarterly Journ. Ind. ch. Soc. (C. 1927 II. 433.)
4) I. pr. (2) 114, 186. (1926).

4. Diäthylketon
5. Dipropylketon
6. Dibenylketon
7. Cyklohexanon.

Hervorzuheben sind die Kondensationsprodukte mit Aceton, und Methyläthylketon, die beide die größte Tendenz zeigen, mit einem weiteren Mol Aldehyd zu reagieren. So konnten Dickuison und Heilbron[1]) das blaue Dialdehydsalz erhalten, mußten aber auf die Darstellung des 2-Methyl-naphthopyryliumsalzes verzichten. Bei der Kondensation mit Methyläthylketon ergab sich wieder die Aufgabe, zu entscheiden, ob primär die Methyl- oder die Methylengruppe mit dem Aldehydsauerstoff reagiert.

Daß eine in Nachbarstellung zu einer Ketogruppe befindliche Methylengruppe reaktionsfähig ist, wurde längst festgestellt und darf ohne weiteres angenommen werden. Dementsprechend lieferte Äthylphenylketon quantitativ das 2-Phenyl-3-methylnaphthopyryliumsalz, (Formel XV.) dessen Methyl in der 3-Stellung zur Weiterkondensation mit Aldehyden nicht befähigt ist.



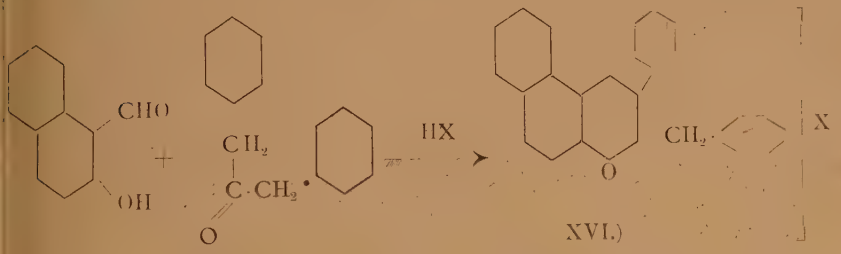
XV.)

Da nun ebenso die entsprechenden Pyryliumsalze leicht aus Diäthyl- und Dipropylketon, wie auch aus Cyklohexanon erhalten wurden, ist bestätigt, daß Methylengruppen in Nachbarstellung einer Ketogruppe allgemein als reaktionsfähig zu gelten haben. Es fragt sich nunmehr, ob bei gleichzeitiger Anwesenheit einer Methyl- und Methylengruppe das Methyl vor dem Methylen bei der Kondensation bevorzugt wird, oder ob das umgekehrte der Fall ist.

Um dies zu entscheiden wurde die Kondensation von Oxynaphtaldehyd mit Dibenzylketon durchgeführt und das primäre

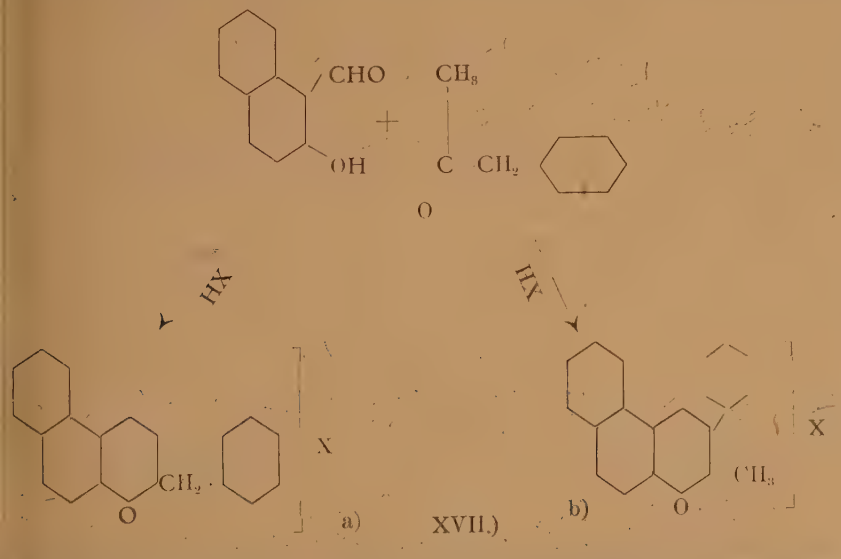
1) Jour. chem. 331. 14. (1927)

Reaktionsprodukt, das wegen des symetrischen Baues des Ketons eindeutig als ein 2-Benzyl-3-phenylnaphthopyryliumsalz zu formulieren ist, (Formel XVI.),



XVI.)

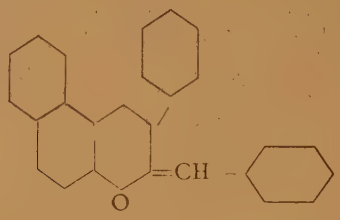
mit dem Naphthopyryliumsalz aus Methylbenzylketon verglichen. Für das letztere Salz kommen theoretisch zwei Isomere in Frage, die durch folgendes Reaktionsschema zu erkennen sind.



XVII.)

Reagiert das Methyl mit dem Aldehydsauerstoff, so resultiert das 2-Benzylnaphthopyryliumsalz (Formel XVII a) während bei Kondensation an der Methylengruppe das 2-Methyl-3-phenylnaphthopyryliumsalz (Formel XVII b) erwartet werden muß. Praktisch erhält man immer ein und dasselbe Produkt. Es muß also entweder n u r das Methyl oder n u r das Methylen reagieren. Die Entscheidung dieser Frage fiel durch die Untersuchung der den Salzen zugrunde liegenden Basen.

Es zeigte sich, daß das Produkt aus Dibenzylketon beim Versuch zur Darstellung der Pseudobase, nicht diese, sondern eine Anhydrobase liefert, welche nach Analyse und Farbe (rotorange) nur in der folgenden Weise als 2-Benzal-3-phenylnaphtho-2-pyron zu formulieren ist. (Formel XVIII)

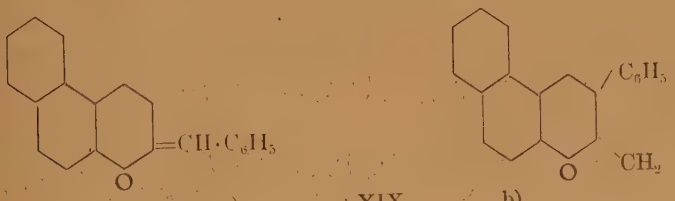


XVIII.)

Hiermit stimmen alle Eigenschaften des Körpers überein. Mit Säuren läßt sich die Base wieder in das normale Naphthopyryliumsalz zurückführen, wobei die Salzbildung an der Äthylenlücke stattfindet, indem das Wasserstoffatom der Säure sich unpolar an den phenylierten Kohlenstoff anlagert, der Säurerest jedoch heteropolar an das α-ständige Kohlenstoffatom des Pyryliumringes. Die Salze sind also Additionsverbindungen obigen Äthylenproduktes, das durch Verlust der Säure direkt entsteht; und nur formal sind sie als Substitutionsprodukte eines Naphthopyranols, das trotz aller Bemühungen nicht zu fassen war, anzusehen. Dementsprechend bedarf es zur Abspaltung des Säurerestes keineswegs alkalischer Mittel, sondern es genügt einfaches Erhitzen in indifferenten Lösungen. Die Wiederrückverwandlung der Base in das Salz ist nur möglich durch Anwendung überschüssiger Säure. Es sei noch betont, daß die Farbe der Base nur orange ist, und auch als Zwischenstufe keinerlei tiefere Farbtönung beachtet wurde.

Bei dem entsprechenden Naphthopyryliumsalz aus Methylbenzylketon und Oxynaphtaldehyd lassen sich nun dieselben Erscheinungen beobachten. Auch hier sind Versuche, eine farblose Pseudobase zu erhalten vergeblich gewesen. Durch Kochen in Alkohol geht das Salz in eine gelbe Substanz über, die wegen ihrer geringen Neigung zur Kristallisation recht schwer rein zu erhalten ist, die aber in allen ihren Eigenschaften die nahe Verwandschaft mit der soeben beschriebenen orangefarbigen Anhydrobase aus Dibenzylketon bekundet. Aus

verd. Pyridin läßt sich ein intensiv gelber kristalliner Körper vom Schmp. 94° erhalten, welcher nach kurzem Trocknen anscheinend Kristallwasser verliert, ohne daß eine farblose Zwischenstufe zu beobachten wäre. Bei dem dunkelgelben kristallwasserfreien Produkt liegt der Schmp. gegen 180°. Da demnach diese gelbe Verbindung keinesfalls die Pseudobase sein kann, die farblos sein müßte, kommt für sie nur eine der beiden folgenden Formeln XIX a oder XIX b in Frage.



a) XIX. b)

Das zuletzt angeführte Produkt (Formel XIX b) müßte aus einem Pyryliumsalz mit α-ständigem Methyl entstanden sein; es ist jedoch bisher kein Fall bekannt, daß ein derartiges α-Methylpyryliumsalz durch Säureverlust in eine solche Anhydrobase übergeht, während die Bedingungen dafür bei dem Produkt von der Formel XIX a gegeben sind, da dieses in α-Stellung den Benzylrest trägt, der, wie oben dargetan werden konnte, die Tendenz zur Säureabspaltung in hohem Maße besitzt.

Damit scheidet Formel XIX b aus und für den Reaktionsverlauf ergibt sich eindeutig die Formulierung nach Formel XIX a. Somit muß bei der Kondensation der Aldehydsauerstoff mit der Methylgruppe in Reaktion getreten sein.

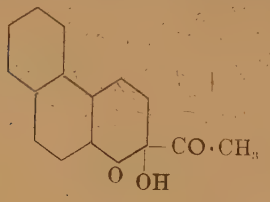
Die Oxydation der Naphthopyryliumsalze mit Wasserstoffsuperoxyd.

Die oben angeführten Naphthopyryliumsalze zeigen eine auffallende Empfindlichkeit gegenüber oxydierenden Mitteln. Zur Oxydation genügt sehr verdünntes Wasserstoffsuperoxyd mit welchem eine Aufschlämmung der schwerlöslichen Per-

chlorate in Eisessig sehr leicht reagiert, wobei die Fluorescenz verschwindet und vollkommene Lösung eintritt. Oxydierbar sind alle Naphthopyryliumsalze die ich dargestellt habe, während die Oxydationsprodukte selbst nur bei den Pyryliumsalzen aus Methyläthylketon und Methylbenzylketon gefaßt, untersucht und analysiert werden konnten.

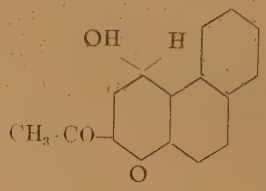
Durch Wasser fällt man aus der mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten Eisessiglösung ein in Äther lösliches farbloses Produkt, welches kein Salz mehr ist, aber doch noch schwach basische Eigenschaften hat, da es sich in concentrierter Schwefelsäure mit gelboranger Farbe und ganz schwacher Fluorescenz löst.

Die Analyse der Oxydationsprodukte zeigt, daß in der den Salzen zugrunde liegenden Pseudobase zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind. Die Oxydationsprodukte der beiden angeführten Pyryliumsalze könnten demnach folgenden Formeln entsprechen.

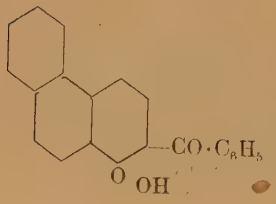


a)

XX).

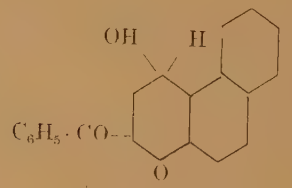


b)



a)

XXI.



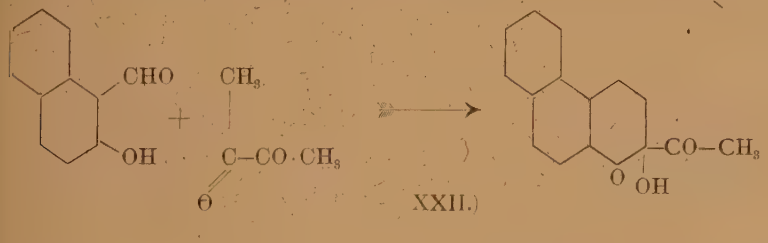
b)

Es ist demnach angenommen, daß durch die Oxydation lediglich die Methylengruppe verändert und in die Ketogruppe umgewandelt wird, was durch die Überführung in das Oxim bewiesen werden konnte. Die verringerte Basizität des Moleküls erklärt sich durch den acidifizierenden Einfluß der CO-Gruppe. Eine Aufspaltung des Pyryliumringes bei der Oxydation ist deshalb unwahrscheinlich, weil die Einwirkung des Superoxyds

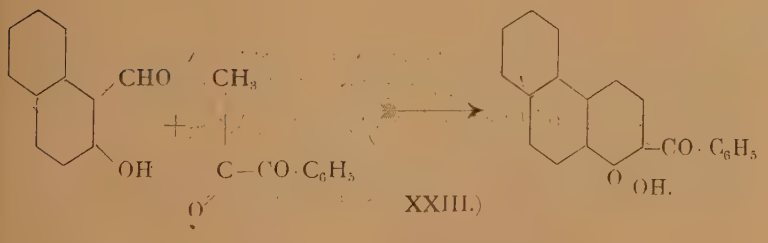
schon bei gewöhnlicher Temperatur, also in sehr sanfter Form erfolgt.[1]) Die Annahme, daß die Oxydation den Pyryliumkern ergriffen habe, also ein Pyronderivat entstanden wäre, wie dies nach Formel XXb bezw. XXIb möglich sein könnte, ist deshalb zu verwerfen, weil allgemein Pyryliumsalze nicht so leicht zu Pyronen oxydiert werden können.

Der Oxydationsvorgang, wie er hier angenommen wird, ist nur bei solchen Pyryliumsalzen denkbar, welche in α-Stellung ein reaktionsfähiges Methylen haben. Er bildet demnach eine Bestätigung der oben entwickelten Annahme, daß die Reaktionsprodukte der einseitig substituierten Acetone in α-Stellung kein Methyl, sondern Substitutionsprodukte desselben mit einer Methylengruppe enthalten, daß also die Methylgruppe des Acetons mit dem Aldehydsauerstoff reagiert hat.

Bei Annahme einer offenen Kettenformel für die Oxydationsprodukte wäre es nicht unmöglich, diese durch direkte Kondensation von Oxynaphtaldehyd mit Diacetyl anstelle von Methyläthylketon, bezw. Acethylbenzoyl für Phenylaceton zu erhalten. (s. Formel XXII bezw. XXIII)



XXII.)



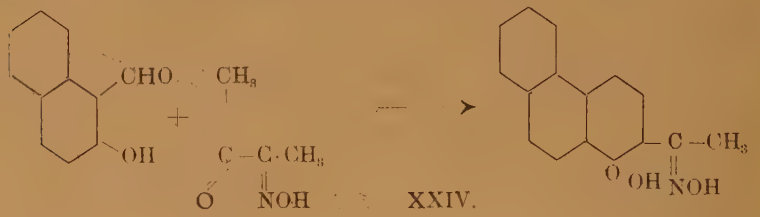
XXIII.)

Ich habe in dieser Richtung Versuche unternommen, mußte jedoch feststellen, daß diese Diketone mit Oxynaphtaldehyd in keiner Weise reagieren. Die Ursache liegt vielleicht darin,

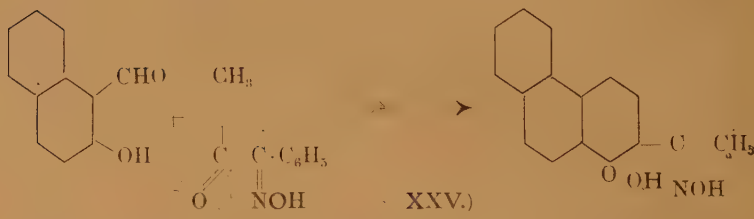
1) Bei offener Kette wäre ein 1, 2-Diketon zur erwarten, das gelben Farbton zeigen müßte. Die Oxydationsprodukte sind dagegen farblos.

daß sie sich in Gegenwart von conzentrierten Säuren polimerisieren, wie denn auch Diels[1]) beim Diacetyl unter dem Einfluß von conz. Salzsäure ein trimolekulares Produkt erhielt.

Nachdem diese Versuche gescheitert waren, wandte ich mich den aus den Oxydationsprodukten zu erhaltenden Oximen zu, die analog aus Diacetylmonoxim bezw. Methylbenzoylketoxim erhalten werden könnten. (Formel XXIV u. XXV.



XXIV.



XXV.)

Doch auch diese Oxime reagieren nicht mit Oxynaphtaldehyd. Dieses Verhalten gab Veranlassung, die Kondensationsmöglichkeit der genannten Diketonmonoxime mit anderen Aldehyden zu untersuchen. Dabei wurde festgestellt, daß Salicylaldehyd wie auch Benzaldehyd und Anisalaldehyd mit Diacetylmonoxim unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff glatt und quantitativ in Reaktion treten. Die erhaltenen schön kristallinen Produkte stellten sich als identisch heraus mit schon früher von Diels[2]) beschriebenen Verbindungen, die dieser Autor auf andere, umständlichere Weise erhielt. Seine Angaben konnten bestätigt werden. Über einige Abweichungen s. experimentellen Teil. Die weitere Untersuchung dieser Körperklasse wurde abgebrochen, da sie über das Ziel der vorliegenden Arbeit hinausging.

1) Ber. 35, 3290. (1902).
2) Ber. 48, 897. (1915).

Über die Kondensationsfähigkeit der Naphthopyryliumsalze mit einem weiteren Molekül 2-Oxy-1-naphtaldehyd.

Bei Versuchen, die erhaltenen Naphthopyryliumsalze mit einem weiteren Mol. Oxynaphtaldehyd in Reaktion zu bringen konnte festgestellt werden, daß nur Salze aus bestimmten Ketonen große Tendenz zur Weiterkondensation zeigen, also, daß nur bestimmte Ketone mit zwei Mol Oxynaphtaldehyd direkt und leicht zu Spirodinaphthopyranen zusammentreten. Spirodinaphthopyrankondensation liefern Aceton, Methyläthylketon, Methylbenzylketon, Methylhexylketon, während Diäthylketon Dipropylketon und Dibenzylketon unter denselben Bedingungen keine oder doch nur sehr schwer Dialdehydsalze geben.

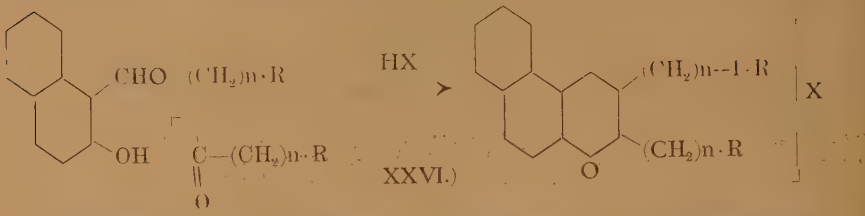
Der Übersicht dient folgende Tabelle:

I.	II.
Es liefern sehr leicht Spiropyrankondensationen:	Es liefern keine bezw. schwer Spiropyrankondensationen:
1. Aceton	1. Diäthylketon
2. Methyläthylketon	2. Dipropylketon
3. Methylbenzylketon	3. Dibenzylketon
4. Methylhexylketon	
allgemeine Formel: $CH_3CO\cdot(CH_2)n\cdot R$	allgemeine Formel: $R\cdot(CH_2)n\cdot CO\cdot(CH_2)n\cdot R$

Die unter I. angeführten Ketone tragen eine endständige zur Ketogruppe benachbarte Methylgruppe, welche bei der Kondensation in den Pyryliumring aufgeht, so daß ein in 3-Stellung unsubstituiertes Pyryliumsalz folgender Formel entsteht:

während aus Ketonen der Tabelle II. Naphthopyryliumsalze entstehen müssen, die in der 3-Stellung des Pyryliumringes den

Ketonen entsprechende Seitenketten tragen müssen, wie nachfolgende Formel veranschaulicht.



XXVI.)

Die Tatsache, daß Naphthopyryliumsalze der letztgenannten Ketonreihe nicht die große Tendenz zur Weiterkondensation mit Oxynaphtaldehyd zeigen, findet wohl die beste theoretische Erklärung durch die Annahme einer sterischen Hinderung, die der in der 3-Stellung befindliche Substituent auf das α-ständige Methylen ausübt.

Mit dieser Erklärung lassen sich zwei Beobachtungen gut vereinbaren, die derselben scheinbar widersprechen.

So wurde gefunden, daß Cyklohexanon, welches seiner Formel nach zu den Ketonen unter II. gehört, dennoch leicht ins Spiropyranderivat übergeht. Hier sind die Gruppen, welche in der 3-Stellung des Pyryliumringes haften, Glieder eines Ringes, und durch diese Eigenart wird ihre sterische Wirkung in für die Weiterkondensation günstiger Weise beeinflußt.

Es zeigte sich ferner, daß die soeben angeführte Regel nur für Oxynaphtaldehyd, nicht aber zum Beispiel für Salicylaldehyd Geltung hat. Salicylaldehyd kann, wenn auch nicht leicht, mit Ketonen der Gruppe II. zu einem Spiropyran zusammentreten, wie dies schon Decker[1]) an dem von mir wiederholten und bestätigten Beispiel der Kondensation mit Dipropylketon gezeigt hat.

Auch diese Tatsache, ist mit der Annahme sterischen Einflusses, wie sie oben entwickelt wurde, vereinbar; denn Salicylaldehyd zeigt im allgemeinen eine viel größere Reaktionsfähigkeit als sein Homologes der Naphthalinreihe und ist dadurch befähigt, die sterische Hinderung des Substituenten in der 3-Stellung zu überwinden.

---

1) A. 364. 1. (1908.)

Die entwickelte Regel, daß bei der Kondensation mit einseitig substituierten Acetonderivaten primär das Methyl mit dem Aldehydsauerstoff reagiert, gilt nach den vorliegenden Versuchen nur für die Kondensationen mit 2-Oxy-1-naphtaldehyd.

In Analogie hiermit wurde jedoch auch bei der Formulierung der Salze in der Salicyl- und Resorcylaldehydreihe meist dieser Reaktionsverlauf zu Grunde gelegt, wobei aber offen bleiben soll, ob nicht doch die isomere Form vorliegt.

Zusammenfassung der hauptsächlichsten Ergebnisse.

I. Farberscheinungen, wie sie bei den Spiropyranen von der Formel I. in erhitzten Lösungen beobachtet werden, können nicht wie Löwenstein und Katz annehmen, durch die einseitige Umlagerung in ein o-chinoides System erklärt werden; ihnen liegt vielmehr eine ionoide Dissociation im Sinne der Dilthey'schen Chromophor-Theorie zugrunde. Diese Ansicht kann durch folgende neue Beobachtungen gestützt werden:

   a) Die Farbe in heißen Lösungen verschwindet durch Piperidin, während dieses Reagenz auf echte Chinone farbvertiefend wirkt.

   b) Spiro-di-benzopyrane, sowie auch Spiro-naphthobenzopyrane zeigen diese Farberscheinungen nicht, obwohl bei den letzteren die Bildung eines o-Naphthochinons möglich ist.

   c) Bei dem Spirodinaphthopyran von der Formel I., in welcher R Amyl (C_5H_{11}) bedeutet, wird die Intensität der Farbe in heißer Lösung durch Wasser infolge seiner hohen Dielektrizitätskonstante im bathochromen Sinne besonders auffällig beeinflußt. Ein chemischer Einfluß des Wassers kann hier nicht vorliegen, da ein solcher nur zur farblosen Pseudobase führen würde.

II. Spiropyrankondensationen, (d. s. Kondensationen von 2 Mol. Oxyaldehyd mit 1 Mol. Keton) führen primär über die Benzopyryliumsalze (d. s. Kondensationen von 1 Mol. Oxyaldehyd mit 1 Mol. Keton.)

III. Von den beiden theoretisch möglichen isomeren Benzopyryliumsalzen, die sich bei Verwendung einseitig substituierter Acetonderivate ergeben müßten, ist praktisch nur eine Verbindung zu fassen, und zwar konnte für die Kondensation obiger Ketone mit Oxynaphtaldehyd dargetan werden, daß primär das Methyl des Ketons mit dem Aldehydsauerstoff reagiert. Der Beweis konnte durch Vergleich der Anhydrobase aus Dibenzylketon + Oxynaphtaldehyd einerseits mit derjenigen aus Methylbenzylketon + Oxynaphtaldehyd andererseits geführt werden. Ferner sprechen für diese Annahme die Oxydationsprodukte, die aus den Naphthopyryliumsalzen mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden.

IV. Spiropyrankondensationen werden leicht nur bei einseitig substituierten Acetonderivaten erhalten. Bei beiderseitig substituierten Acetonderivaten erschwert der bei den primären Naphthopyryliumsalzen auftretende Substituent, der sich in der 3-Stellung des Pyryliumringes befindet, aus sterischen Gründen die Weiterkondensation.

EXPERIMENTELLER TEIL

2-(2-Oxy-ω-Methyl-styryl)-benzopyryliumchlorid.
Formel VII. R=CH_3; X=Cl,HCl.

In eine Lösung von 7 g Salicylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in 30 ccm Alkohol leitet man Chlorwasserstoff ein. Die farblose Flüssigkeit nimmt dabei nach einiger Zeit tiefroten Farbton an, und nach Sättigung fallen violettrote Kristalle mit Messingglanz in grosser Menge aus. Nach der Analyse handelt es sich wahrscheinlich um ein halbsaures Salz. Schmelzpunkt 180°.

Cl-Bestimmung einer 4 Tage über CaO und 48 St. im Vacuum getrockneten Probe.

0,2548 g Substanz entspr. 11,3 ccm $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$

berechnet für $C_{18}H_{15}O_2Cl$ (neutr. Salz.)	gefunden:
Cl = 11,87%	15,7%
berechnet für $C_{18}H_{15}O_2Cl$ $^1/_2$ HCl (halbsauer.)	
Cl = 16,79%	

3-Methylspiro-dibenzopyran
Formel V. R=CH_3.

Das salzsaure Salz wird mit etwas Alkohol aufgeschlämmt und vorsichtig unter dauerndem Rühren mit Ammoniak versetzt. Ein Erhitzen ist unbedingt zu vermeiden, da sonst die Base zusammensintert. Derselbe Mißstand zeigt sich bei zu großem Ueberschuß an Ammoniak. Beim Verfahren in der angegebenen Weise und Zugabe von Wasser verliert sich die rote Farbe zusehends, und die grauweiße Base wird quantitativ erhalten. Aus Methylalkohol umgelöst, zeigt die Substanz den Schm. P. von 80°. Die warzenförmigen Kristalle lösen sich leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen sind sie in Ligroin schwerer löslich. In Schwefelsäure geht dieses Spiropyran mit gelbroter Farbe und schwacher, grüner Fluoreszenz. In Eisessig löst es sich mit dunkelroter Farbe.

C- und H-Bestimmung.

0,1690 g gaben 0,5078 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

berechnet für $C_{18}H_{14}O_2$:	gefunden:
C = 82,48	82,0 %
H = 5,38	5,68 %

2-(2-Oxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumperchlorat.

Formel VII. $R=CH_3$. $X=ClO_4$.

Aus der kalten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes läßt sich mit 90% Überchlorsäure das Perchlorat in Form von rotbraunen Nadeln fällen. Auch aus Eisessig wird es leicht in reiner Form erhalten. In fast allen organischen Lösungsmitteln ist dieses Salz unlöslich, weshalb ein Umkristallisieren unterbleiben mußte. Nach längerem Auswaschen mit Äther zeigt das Produkt den Zersetzungs- und Schmelzp. von 265°, wobei von 255° an schon Zersetzungserscheinungen beobachtet werden können.

Eine Lösung der Pseudobase in Alkohol liefert mit Perchlorsäure ebenfalls die rotbraunen Kristalle vom gleichen Schmelzpunkt.

Cl-Bestimmung. (Soda Pottaschesschmelze.)

0,3434 g gaben 0,1383 g AgCl.

berechnet für $C_{18}H_{15}O_6Cl$	gefunden:
Cl = 9,78	9,96 %

C- und H-Bestimmung.

0,1144 g gaben 0,2483 g CO_2 und 0,0420 g H_2O.

berechnet für $C_{18}H_{15}O_6Cl$	gefunden:
C = 59,57	59,2 %
H = 4,17	4,1 %

Das Salz kristallisiert demnach ohne Wasser.

2-(2-Acetoxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumperchlorat.

Formel IX, $R=CH_3$. $X=ClO_4$.

Behandelt man das soeben genannte Perchlorat mit Essigsäureanhydrid, so tritt nach einigem Kochen plötzlich ein Aufhellen der sattroten Lösung ein und beim Erkalten scheidet

sich das acetylierte Perchlorat in prächtigen Kristallen mit bläulichem Oberflächenglanz ab. Die Kristalle werden scharf abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Nach Umlösen aus Acetanhydrid zeigen sie einen Schmelzp. von 192°.

Cl-Bestimmung.

0,2508 g Substanz entspricht 5,9 ccm $AgNO_3$. (Fakt. 1,0536)

berechnet für $C_{20}H_{17}O_7Cl$	gefunden:
Cl = 8,76	8,79%

2-(2-Oxy-ω-amyl-styryl) benzopyryliumperchlorat.

Formel VII. $R=C_5H_{11}$. $X=ClO_4$.

Man löst 2,4 g Salicylaldehyd und 1,3 g Methylhexylketon in 15 ccm Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein. Nach etwa zwei Stunden ist die Lösung gesättigt, und man fügt nun ca. 4 ccm 70% Überchlorsäure hinzu. Über Nacht fällt das Perchlorat in rotbraunen Nadeln, die im auffallenden Licht grün schimmern, fast quantitativ aus. Zur Entfernung der Mutterlauge werden die Kristalle mehrere Male gut mit Äther gewaschen. Das Produkt schmilzt bei 176° unter Zersetzung.

Cl-Bestimmung.

0,1592 g Substanz ergaben 0,0556 g AgCl.

berechnet für $C_{22}H_{23}O_6Cl$:	gefunden:
Cl = 8,47	8,64%

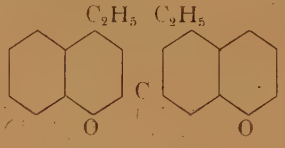
3-Amyl-spiro-dibenzopyran.

Formel V. $R=C_5H_{11}$.

Die Darstellung der Pseudobase aus dem 2-(2-Oxy-ω-amyl-styryl)-benzopyryliumperchlorat verursacht einige Schwierigkeiten. Bei Hinzufügen von Ammoniak zur alkoholischen Aufschlämmung des Perchlorates sintert die Base auch selbst bei vorsichtiger Arbeitsweise zusammen. Nach Aufnehmen der zähen Masse in Pyridin ließ sich mit Wasser ein gelbes, harziges Produkt fällen, welches mit Ligroin aufgenommen und scharf getrocknet wurde. Nach Verdunsten des Lösungsmittels bildeten sich aus dem öligen Rückstand in geringer Menge farblose Kristalle, die aber von anhaftendem Harz nicht ganz befreit

werden konnten. Ihren Schmelzp. fand ich unsch. gegen 70°, und da sie nicht als analysenrein anzusprechen waren, mußte von einer Kohlenwasserstoff-Bestimmung abgesehen werden.

3,3'-Diäthyl-spiro-dibenzopyran.



Die Darstellung dieses Spiropyrans ist bereits durch Decker[1]) beschrieben. Leitet man in eine Lösung von 2,4 g Salicylaldehyd und 1,2 g Dipropylketon in 20 ccm. Alkohol Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich aus der gesättigten braunroten Lösung nach einigen Tagen ein farbloser ätherlöslicher Körper aus, der bei 107° scharf schmilzt und der nicht das zu erwartende Pyryliumsalz, sondern das zugrunde liegende Spyrodibenzopyran darstellt, welches aus 2 Mol Oxyaldehyd und 1 Mol Keton durch Austritt von 3 Mol Wasser entstanden ist. Wie bei Decker, so stimmen auch die Werte einer von mir durchgeführten Analyse auf die Kondensation in diesem Sinne.

C.- und H.- Bestimmung.

0,1185 g. Substanz gaben 0,3590 g. CO_2 und 0,0730 g. H_2O.

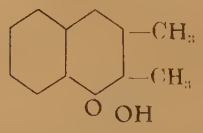
berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:	gefunden:
C = 82,87	82,62%
H = 6,62	6,89%

Wie Dipropylketon, so hat auch Decker Diäthylketon auf Salicylaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff einwirken lassen. Die erhaltene „syrupöse tiefrote Lösung" hat Decker aber nicht weiter in der Richtung behandelt, wie beim Dipropylketon eine Kondensation im Sinne 2 Aldehyd: 1 Keton zu erhalten.

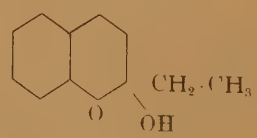
2,3-Dimethyl-benzopyranol bezw. 2 Aethylbenzopyranol

Formel A. Formel B.

A.)



B.)



1) A. 364. 1. (1908).

Man gibt zu 5 g Salicylaldehyd 20 g Methyläthylketon und fügt unter Eiskühlung ein gleiches Volumen 70% Schwefelsäure hinzu. Hierbei tritt ein Farbumschlag von hellgelb nach tiefdunkelrot ein und das Reaktionsgemisch ist dabei zähflüssig geworden. Nach etwa zwei Stunden läßt sich das Kondensationspodukt in der Weise erhalten, daß man die Lösung vorsichtig mit Eisstückchen versetzt. Ein Zugeben von Wasser ist unbedingt zu vermeiden, da sonst das Produkt vollständig verharzt. Die Ausscheidung des Pyranols erfolgt fraktionsweise. Filtriert man von den ersten, lila gefärbten Anteilen ab, so liefert das Filtrat nach etwa zwei stündigem Stehen eine fast farblose Base, die sich unter dem Mikroskop als einheitliche Masse erweist, aber nicht kristallin erhalten werden konnte. Sie schmilzt gegen 110° und färbt sich an der Luft grauviolett. In Eisessig löst sie sich rot und geht beim Erhitzen, besonders in Gegenwart von oxydierenden Mitteln, in violette, dann blaue Lösung über. Der zugrunde liegende Farbstoff konnte kristallin nicht erhalten werden.

Löst man das Benzopyranol in Salzsäure, so läßt sich mit Eisenchlorid ein goldig-glänzendes, schön kristallines Eisen-doppel-salz gewinnen, das sehr unbeständig ist und bei 104° schmilzt.

2,3-Dimethylbenzopyryliumperschlorat
bezw. Formel XIII.a $X=ClO_4$
2-Aethylbenzopyryliumperchlorat. Formel XIII.b $X=ClO_4$

Der soeben beschriebene Körper vom F. P. 110° liefert ein weißes Perchlorat. Man löst etwa zwei Gramm des Pyranols in 20 ccm. Aether und fällt das Perschlorat mit 70% Überchlorsäure. Zunächst scheidet sich hierbei ein dunkles Öl ab, das aber nach einigem Stehen zu feinen rötlichen Nadeln erstarrt. Der anhaftende Farbstoff verliert sich durch Umkristallisieren aus Eisessig, wodurch man schön ausgebildete, fast farblose lange Nadeln mit leichtem Violetthauch erhält, die bei 157° schmelzen. Beim Liegen an der Luft verfärben sich die Kristalle bald nach violett.

Löst man die Base ohne zu erhitzen in Eisessig und sorgt für dauernde Luftverdrängung durch Einleiten von Kohlendioxyd, so läßt sich nach Hinzufügen der berechneten Menge Perchlorsäure, mit Benzol ein vollkommen farbloses Perchlorat fällen.

Gegen Wasser ist das Salz sehr empfindlich und geht dadurch sofort wieder in das zugehörige Pyranol über.

Versuche, aus dem von Decker[1]) beschriebenen o-Oxybenzalaethylmethylketon durch Einwirkung von Clorwasserstoff und späterem Behandeln mit Überchlorsäure zum selben oder isomeren Perchlorat zu kommen, verliefen negativ.

Cl-Bestimmung.

0,2118 g Substanz gaben 0,1186 g AgCl

berechnet für $C_{11}H_{11}O_5Cl$	gefunden:
Cl = 13,71	13,85%

Darstellung des Resorcylaldehyds.

Nach Dimroth[2]) gewinnt man den Resorcylaldehyd durch alkalische Verseifung eines Kondensationsgemenges aus Formanilid und Resorcin. Bis zum Verseifungsprozeß gibt die Vorschrift gute Ergebnisse. Die von Dimroth zur Verseifung angegebene Menge Natronlauge aber scheint, obwohl ausdrücklich von der rohen Benzylidenverbindung die Rede ist, doch auf das reine Produkt berechnet zu sein; denn bei genauer Befolgung der Angaben ergibt sich infolge zu geringer Lauge eine ganz verschwindende Ausbeute.

Folgender Gang liefert gute Ergebnisse:

Man versetzt das vom $POCl_3$-haltigen Äther durch Abgießen befreite Kondensationsgemenge mit der dreifachen Gewichtsmenge 10% Natronlauge und kocht einige Minuten auf. Die Hauptverseifung hat dann bereits stattgefunden, und man kann das abgeschiedene Anilin bequem im Scheidetrichter abheben. Den Rest des Anilins vertreibt man dann im Wasserdampfstrom, wozu meistens mehrere Stunden erforderlich sind. Darauf verdünnt man mit wenig Wasser und versetzt mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Hierbei scheidet sich ein voluminöser flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert wird. Das klare Filtrat wird mehrere Male mit Äther ausgezogen und der Aldehyd aus der ätherischen Lösung zweckmäßig dadurch gewonnen, daß man ihn wieder durch Natronlauge extrahiert. Man scheidet die tiefschwarze Lauge von dem klaren Äther

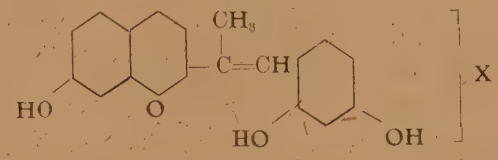
1) A. 364. 27. (1908.)
2) B. 35. 995. (1902).

und erhält nach Ansäuern mit zieml. conz. Schwefelsäure den Aldehyd meist sofort in schön kristalliner Form. F. P. 134°. Zum Umkristallisieren eignet sich am besten Benzol.

2-(2,4 Dioxy-ω-methyl-styryl)-7 oxy-benzopyrylium-chlorid.

Formel XXVII. X = Cl.

XXVII.)



Man löst 7,6 g Resorcylaldehyd und 2 g Methyläthylketon in etwa 30 ccm Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein. Die Lösungsfarbe geht dabei über rot nach tiefviolett, und nach Sättigung ist ein grünglänzender dunkler Kristallbrei ausgefallen, der abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 6 Gramm. Das Salz ist sehr schwer löslich und der Schmelzp. liegt über 320°. In Wasser geht es mit violetter Farbe, welche durch conzentrierter Salzsäure nicht wesentlich verändert wird. Mit Ammoniak tritt sofort Farbumschlag nach blau ein. Mit Alkali ist dasselbe der Fall. Die Farbe ist relativ unbeständig. In conz. Schwefelsäure löst sich das Salz gelbrot und zeigt dunkelorange Fluoreszenz.

Cl-Bestimmung. (Substanz 14 Tage über CaO getrocknet).

0,3104 g Substanz gaben 0,1298 g AgCl.

berechnet für $C_{18}H_{15}C_4Cl$:	gefunden:
Cl = 10,7 %	10,34 %

2-(2,4 Dioxy-ω-methyl-styryl)-7oxy-benzopyrylium-perchlorat.

Formel XXVII. X = ClO_4.

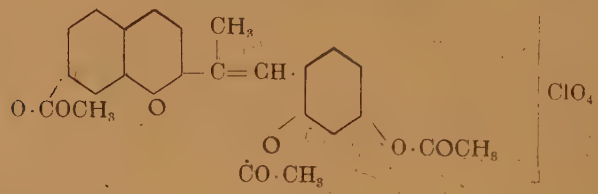
Aus der konzentrierten Eisessiglösung des soeben erwähnten salzsauren Salzes läßt sich mit 70 % Überchlorsäure ein tiefviolettes, schön kristallines Perchlorat fällen. Auch bei diesem Produkt liegt der Schmelzpunkt sehr hoch, sodaß eine Angabe unterbleiben muß.

Cl-Bestimmung.

0,2334 g Substanz gaben 0,0828 g AgCl.

berechnet für $C_{18}H_{15}O_8Cl$:	gefunden:
Cl = 8,99%	8,81%

2-(2,4Diacetoxy-ω-methyl-styryl)-7acetoxy-benzopyryliumperchlorat.



Mit Essigsäureanhydrid läßt sich glatt eine Acetylierung des Perchlorates durchführen. Kocht man das Salz einige Zeit mit Acetanhydrid, so tritt bald eine hellere Farbtönung der Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich das acetylierte Perchlorat in schönen braunglänzenden Nadeln ab, die nach Umlösen aus Acetanhydrid bei 206—207° schmelzen.
Der Analyse nach sind drei Acetylgruppen aufgenommen.

Cl-Bestimmung.

0,2572 g Substanz gaben 0,0700 g AgCl.

berechnet für $C_{24}H_{21}O_{11}Cl$:	gefunden
Cl = 6,8%	6,7%

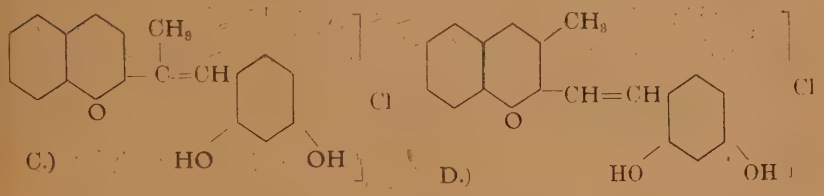
Die obigen Salzen zugrunde liegende Pseudobase konnte nicht isoliert werden, da sie außerordentlich unbeständig ist. Überschichtet man das Salzsaure-Salz mit Benzol und fügt vorsichtig Ammoniak tropfenweise hinzu, solange als die gelbe Farbe des Benzols noch zunimmt, so kann man beim Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Uhrglas beobachten, wie die zuerst sich ausscheidende farblose Base momentan in einem tiefblauen Körper übergeht, der aber auch nicht kristallin erhalten werden konnte.

Die acetylierte Pseudobase dagegen scheint nach anderen Versuchen beständiger zu sein; jedoch war auch diese kristallin nicht zu fassen. Beim Liegen an der Luft zersetzt sie sich bald und geht in einen violetten Farbstoff über.

2-(2,4Dioxy-ω-methyl-styryl)-benzopyryliumchlorid.
(Formel C)

bezw.

2-(2,4 Dioxy-styryl)-3methyl-benzopyryliumchlorid.
(Formel D)



Gibt man in 3,5 g des auf Seite 26 ff beschriebenen Benzopyranols eine Lösung von etwa 2,7 g Resorcylaldehyd in 20 ccm Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein, so tritt bald ein intensiv violetter Farbton auf, und nach Sättigung fällt über Nacht ein grünlich schimmender Kristallbrei aus. Nach Auswaschen mit Äther ist das Salz ziemlich rein und zeigt lebhaften Oberflächenglanz. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch. In Alkalien löst sich das Chlorid blaurot und in Säuren rot. Nach längerem Trocknen im Vacuum über CaO bei 110° gab die Analyse folgende Werte.

Cl-Bestimmung.

0,1890 g Substanz gaben 0,0862 g AgCl.

berechnet für $C_{18}H_{15}O_3Cl$:	gefunden:
Cl = 11,27%	11,28%

Auch bei diesem Pyryliumsalz war die zugrunde liegende Pseudobase rein nicht zu erhalten. Sie geht momentan in einem blauen Körper über.

Darstellung des 2-Naphthol-1-aldehyd.

Nach der Vorschrift von Gattermann[1]) erhält man aus βNaphtol unter dem Einfluß flüssiger Blausäure fast theoretische Ausbeute an 2Oxy-1-Naphtaldehyd.

Die nach Gattermann vorgesehene Isolierung von HCN kann dabei gut umgangen werden, indem man diese sofort in die ätherische Lösung des β-Naphtols einleitet. Stellt man

1) B. 32, 285. (1899)

den Cyanwasserstoff nach dem Zieglerschen Verfahren[1]) dar, so läßt sich aus der Menge des angewandten Natriumcyanits, bei Berücksichtigung von ca 80—90% Ausbeute, die Menge der zu erhaltenden Blausäure berechnen und bezieht darauf das Gewicht der vorgelegten ätherischen Lösung von β Naphtol.

Man löst 100 g β Naphtol und 100 g $ZnCl_2$ in 200 g (280 ccm) Äther. Die für diese Mengenverhältnisse notwendige Blausäure gewinnt man aus 120—150 g Natriumcyanit und 500—600 g 50% Schwefelsäure.

Die Ausbeute betrug bei Aufarbeitung der Mutterlaugen etwa 90%.[2])

2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-methyl-styryl)-5,6-naphthopyrylium-chlorid.

Formel VIII. X = Cl, HCl
R = CH_3

Man löst 7 g 2-Oxy-1-Naphtaldehyd und 3,5 g Methyl-äthylketon in etwa 30 ccm Alkohol und leitet bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Aus der tiefblauen Lösung fällt nach einigem Stehen in großer Menge ein saures Salz von schmutzig grünlichem Strich mit lebhaften Metallglanz aus. Nach kurzem Waschen mit Äther wurde das Rohprodukt analysiert und es erwies sich dann als halbsaures Salz.

Cl-Bestimmung.

0,4517 g entsprechen 15,9 ccm n/10 $AgNO_3$.

berechnet für $C_{26}H_{19}O_2Cl$, $\frac{1}{2}HCl$	gefunden:
Cl = 12,75%	12,46%

Das neutrale Salz ist aus dem halbsauren kaum zu erhalten. Nach siebentägigem Trocknen über CaO (3 Tage bei 22 mm) ergab sich ein Gewichtsverlust von 6%. Die dann durchgeführte Analyse läßt erkennen, daß noch keine neutrale Form vorliegt.

0,2281 g Substanz entspricht 7,6 ccm n/10 $AgNO_3$.

berechnet für $C_{26}H_{19}O_2Cl$ (neutrales Salz.)	gefunden:
Cl = 8,9%	11,81%

1) B. 54. 110. (1921.)

2) Herrn Dr. C. Berres möchte ich auch an dieser Stelle für die freundl. Unterstützung bei der Bereitung der flüssigen Blausäure meinen herzlichsten Dank aussprechen.

3-Methyl-spiro-di-naphthopyran.

Formel I. $R = CH_3$.

Aus dem voranbeschriebenen salzsauren Salz läßt sich mit Alkohol und Ammoniak leicht die zugrunde liegende farblose Base gewinnen, die aus Benzol umgelöst bei 203° schmilzt, unter vorheriger Bläuung. In Benzol, Alkohol, Chlorbenzol, Chloroform, Pyridin, wie auch in andern nicht sauren Lösungsmitteln löst sie sich in der Hitze mit blauer Farbe, die beim Erkalten wieder zurückgeht. Die Farbe tritt nicht auf mit: Piperidin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. a.

C.- und H.-Bestimmung.

0,1653 g Substanz geben 0,5211 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

berechnet für $C_{26}H_{18}O_2$:	gefunden:
C = 86,15%	86,00%
H = 5,01%	5,32%

2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-methyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel VIII. $X = ClO_4$.
$R = CH_3$.

Aus der Lösung der Base mit 70% Überchlorsäure dargestellt, zeigt das Perchlorat, welches aus gut ausgebildeten dunklen Kristallen besteht, den Schmelzp. von 268°.

Cl-Bestimmung.

0,1402 g Subst. gaben 0,0419 g AgCl.

berechnet für $C_{26}H_{19}O_6Cl$:	gefunden:
Cl = 7,66%	7,39%

2-(2-Acetoxy-5,6-benzo-ω-methylstyryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel X. $R = CH_3$ $X = ClO_4$

Nach kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid schlägt die tiefblaue Lösung des soeben genannten Perchlorates nach braunviolett um und nach Erkalten ist das acetylierte Perchlorat in violettbraunen Nadeln vom Schmp. 248° ausgefallen.

Cl-Bestimmung.

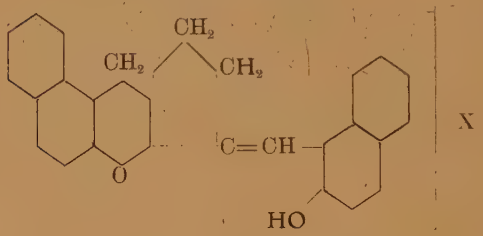
0,2292 g Substanz gaben 0,0660 g AgCl.

berechnet für $C_{28}H_{21}O_7Cl$:	gefunden:
Cl = 7,03%	7,12%

2 Mol. Oxynaphtaldehyd und 1 Mol. Cyklohexanon.

Formel XXVIII. X = Cl.

Salzsaures Salz.



XXVIII.)

Man löst 3,4 g 2-Oxy-1-naphtaldehyd und 1 g Cyklohexanon in 25 ccm Alkohol und gewinnt nach dem bekannten Verfahren durch Einleiten von Chlorwasserstoff das salzsaure Salz. Aus der violettblauen Lösung scheidet sich über Nacht ein Kristallbrei dunkelbrauner Nadeln aus, die unscharf bei 172° schmelzen.

Nach 10 tägiger Trocknung über gebranntem Kalk ergab die Analyse folgende Werte.

Cl-Bestimmung.

0,2306 g Substanz gaben 0,0794 g AgCl.

berechnet für $C_{28}H_{21}O_2Cl$:	gefunden:
Cl = 8,35%	8,52%

2 Mol. Oxynaphtaldehyd und 1 Mol Cyklohexanon Perchlorat.

Formel XXVIII. X = ClO_4.

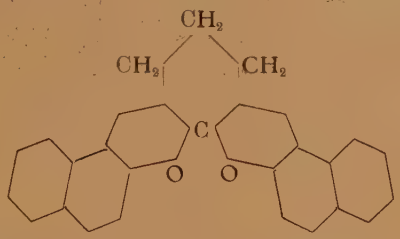
Aus einer Lösung des voranstehenden salzsauren Salzes in Eisessig, läßt sich mit 70% Perchlorsäure das Perchlorat in dunkelbraunen Nadeln fällen. In Farbe und Kristallform ist dieses Salz dem Chlorid sehr ähnlich. Der Schmp. ist ziemlich schwer festzustellen. Bei 160° zeigen sich bereits Schmelzerscheinungen, und gegen 190° tritt völlige Zersetzung ein.

Cl-Bestimmung.

0,1662 g Substanz gaben 0,0478 g AgCl.

berechnet für $C_{28}H_{21}O_6Cl$:	gefunden:
Cl = 7,25%	7,12%

Pseudobase obigen Salzes.



Das salzsaure Salz wird mit etwas Alkohol aufgeschlämmt und vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf kocht man einige Zeit auf dem Wasserbade und zum Schluß noch etwa 5 Minuten auf offener Flamme. Es hat sich dann schon meist die Base in ganz farbloser Form gebildet, die aus Pyridin oder Benzol umkristallisiert den Schmp. von 238° zeigt. Farberscheinungen in der Hitze ließen sich in Benzol, Chlorbenzol und Pyridin nicht beobachten.

C.- und H.-Bestimmung.

0,1854 g Substanz gaben 0,5894 g CO_2 und 0,0850 g H_2O.

berechnet für $C_{28}H_{30}O_2$:	gefunden:
C = 86,56%	C = 86,7 %
H = 5,19%	H = 5,13%

2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-amyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumchlorid.

Formel VIII. R=C_5H_{11}.
X=Cl.

Man löst 3,4 g 2-Oxy-1-Naphtaldehyd und 1,3 g Methylhexylketon in 20 ccm Alkolol und leitet Chlorwasserstoff ein. Nach etwa zwei Stunden fällt ein kristalliner Brei des salzsauren Salzes aus der tiefblauen Lösung aus. Da das Produkt ziemlich verunreinigt war, wurde es nicht weiter untersucht, sondern zur Pseudobase verarbeitet.

3-Amyl-spiro-di-naphthopyran.

Formel I. R=C_5H_{11}.

Eine alkoholische Suspension des salzsauren Salzes wird unter dauerndem Rühren vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Das so gewonnene grauweiße Pulver wird aus verdünntem Pyridin kristallin erhalten. Die farblosen Nadeln zeigen einen

Schmp. von 182° und färben sich vor der Zersetzung dunkelblau. Die beim 3-Methylspirodinaphthopyran beobachtete Blaufärbung in erhitzten Lösungen zeigt sich hier merklich erst nach einigem Kochen. In trockenem Pyridin kommt es nur zur Violettfärbung, während Zusatz von Wasser tiefes Blau hervorbringt.

C.- und H.-Bestimmung.

0,1190 g Substanz gaben 0,3760 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

berechnet für $C_{30}H_{26}O_2$:	gefunden:
C = 86,08 %	86,18 %
H = 6,27 %	6,00 %

2-(2-Oxy-5,6-benzo-ω-amyl-styryl)-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel VIII. $R=C_5H_{11}$
$X=ClO_4$

Mit 70 % Überchlorsäure fällt aus der Lösung der Pseudobase in Eisessig das Perchlorat in messingglänzenden Nadeln aus. Nach Umlösen aus Alkohol zeigen die Kristalle den Schmp. von 256°.

Cl-Bestimmung.

0,1660 g Substanz gaben 0,0478 g AgCl.

berechnet für $C_{30}H_{27}O_6Cl$:	gefunden:
Cl = 6,83 %	7,12 %

2-(2-Acetoxy-5,6-benzo-ω-amyl-styryl-5,6-naphtopyryliumperchlorat.

Formel X. $X = ClO_4$
$R = C_5H_{11}$,

Kocht man das Perchlorat einige Zeit mit Essigsäureanhydrid, so schlägt die Lösungsfarbe bald von tiefblau nach blutrot, und beim Erkalten kristallisiert das acetylierte Perchlorat in braunen Nadeln aus, die bei 204° unter Zersetzung schmelzen.

Cl-Bestimmung.

0,1630 g Substanz gaben 0,0444 g AgCl.

berechnet für $C_{32}H_{29}O_7Cl$:	gefunden:
Cl = 6,33 %	6,74 %

2-Methyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel XI. $X=ClO_4$.

Man löst 5 g Oxynaphtaldehyd in etwa 25 g Aceton und versetzt mit 15—20 ccm 70 % Schwefelsäure. Nach 1stündig.

Erwärmen bei ungefähr 50° zeigt sich starke grüne Fluoreszenz bei roter Durchsicht. Man versetzt mit der berechneten Menge 70% Überchlorsäure und fällt das Perchlorat mit Äther oder besser mit Wasser aus. Das zuerst erhaltene, meist recht unreine Produkt wird aus Eisessig, dem man etwas $HClO_4$ hinzugefügt hat, umkristallisiert. Die Verunreinigungen bestehen aus dem blauen Dikondensationsprodukt. Besonders gut gelingt die Trennung beider Salze durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Das blaue Salz ist in heißer Salzsäure unlöslich, während das gelbe Methylnaphthopyryliumperchlorat darin in Lösung geht und beim Erkalten und Zusatz von einigen Tropfen 70% Überchlorsäure in schönen gelben Nadeln auskristallisiert. Das reine Produkt schmilzt bei 183°. Es löst sich in Schwefelsäure und Eisessig rot mit intensiv grüner Fluorescenz. In Wasser geht es mit gelber Farbe.

Cl-Bestimmung.

0,3350 g Substanz gaben 0,1614 g AgCl.

berechnet für $C_{14}H_{11}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 12,04%	11,92%

Oxydationsversuch.

Ein Oxydationsprodukt des gelben Perchlorates war nicht zu fassen. Die Oxydation wurde durchgeführt mit 1% Wasserstoffsuperoxyd, Perhydrol, Kaliumpermanganat und Bariumperoxyd. Mit allen diesen Mitteln läßt sich wohl ein Verschwinden der Fluorescenz erreichen, aber beim Fällen mit Wasser aus der Eisessiglösung erhält man kein einheitliches Produkt.

2-Äthyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel XII b. X = ClO_4.

5 g Oxynaphtaldehyd werden in etwa 75 ccm Methyläthylketon gelöst und unter guter Kühlung 50 ccm conzentrierte Schwefelsäure möglichst schnell hinzugefügt. Nach ungefähr einer Stunde ist die Kondensation beendet, und man gibt 5 ccm 70% Überchlorsäure hinzu. Das Perchlorat wird alsdann mit Wasser ausgefällt und wird in schönen gelben Nadeln erhalten. Nach Umkristallisieren aus Alkohol, dem man etwas Überchlorsäure hinzugefügt hat, zeigt das Produkt den Schmp. von

229°. Hat man die Kondensation mit zu wenig Schwefelsäure durchgeführt, so ist der Körper durch Beimengung des blauen Salzes aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Keton grün gefärbt. Zur Reinigung löst man auch hier in doppelt normaler Salzsäure, der einige Tropfen Überchlorsäure hinzugefügt sind, filtriert und läßt auskristallisieren.

Cl-Bestimmung.

0,2588 g Substanz gaben 0,1180 g AgCl.

berechnet für $C_{15}H_{13}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 11,49 %	11,28 %

Oxydation des gelben 2-Äthylnaphthopyryliumperchlorates[1])

Formel XX. a)

Zu 3 g des voranstehenden Perchlorates fügt man 30 ccm Eisessig und etwa 15 ccm 3 % Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt das Reaktionsgemisch solange bei 50°, bis alles in Lösung gegangen ist. Darauf versetzt man mit dem dreifachen Volumen Wasser, wobei das Oxydationsprodukt als erstarrendes Öl, oder in feinen Nadeln ausfällt. Aus Ligroin umkristallisiert, erhällt man flache, derbe Kristalle vom Schmp. 114°.

C.- und H.-Bestimmung. (Mikroanalyse.)

8,3897 mg Substanz gaben 23,0769 mg CO_2 und 4,7940 mg H_2O.

11,0367 mg „ „ 30,3403 mg „ „ 4,7019 mg „

berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:	gefunden:	
C = 75,00 %	75,04	74,99 %
H = 5,03 %	6,39	4,77 %

Oxim des Oxydationsproduktes.

Formel XXIV.

Zur Lösung von 1 g obigen Oxydationsproduktes in 8 ccm Alkohol gibt man erkaltete Lösungen von 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1,5 ccm Wasser und 1 g Kali in 1 ccm Wasser. Das Reaktionsgemisch wird 10 Minuten unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt und nach starker Verdünnung mit Wasser säuert man vorsichtig mit verd. Schwefelsäure an.

1) Die Darstellung des Oxydationsproduktes, wie auch des zugehörigen Oxims verdanke ich der frdl. Unterstützung des Herrn Dr. C. Berres.

Das Oxim fällt in kleinen Nadeln aus, die nach Umlösen aus Ligroin bei 185° schmelzen. In alkoholischer Lösung zeigt das Produkt blaue Fluorescenz.

2-Äthyl-3-methyl-5,6-naphtopyryliumperchlorat.

Formel XXVI. n = 2
R = H
X = ClO_4

2,6 g Diäthylketon[1]) werden mit 1,7 g Oxynaphtaldehyd in ca 10 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte mit etwa 6 ccm 70% Schwefelsäure versetzt. Nach 1½—2 Stunden ist die Kondensation beendet, und man fügt nun 3 ccm Überchlorsäure (70%) zur stark fluorescierenden Lösung. Das Perchlorat kann mit Wasser ausgefällt werden und ist nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig, dem man etwas Überchlorsäure hinzufügt, oder Behandeln mit Salzsäure, wie oben bereits angegeben, rein. Die gelben Nadeln schmelzen bei 235—237°. Mit besserer Ausbeute erhält man das Produkt auf folgende Weise: Man leitet in eine Lösung von 3 g Diäthylketon und 1,5 g Oxynaphtaldehyd in 10 ccm Eisessig, der man ca 3 ccm Überchlorsäure hinzugefügt hat, Chlorwasserstoff ein. Nach Sättigung fällt über Nacht das Perchlorat in schönen grüngelben Nadeln aus, die umkristallisiert bei 237° schmelzen.

Cl-Bestimmung:

0,1064 g Substanz gaben 0,0484 g AgCl.

berechnet für $C_{16}H_{15}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 11,00%	11,25%

Versuche, durch Weiterkondensation obigen Perchlorates zum Spyropyranderivat zu kommen, verliefen negativ. Löst man Oxynaphtaldehyd und Diäthylketon im Verhältnis 2 : 1 in Alkohol, also unter Bedingungen, die sich für die Spiropyrankondensation immer als denkbar günstig erwiesen, und leitet Chlorwasserstoff ein, so bleibt auch nach mehrstündigem Einwirken dieses Gases die für Spirodinaphthopyrankondensation typische blaue Lösung aus.

---

1) Diaethylketon von größter Reinheit verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Privatdozenten Dr. Deschauer, wofür ihm auch an dieser Stelle herzl. Dank ausgesprochen sei.

Oxydationzversuch des Perchlorates.

Die Eisessiglösung obigen Perchlorates verliert mit Wasserstoffsuperoxyd nach kurzem Erwärmen bei etwa 50/60° gar bald die starke Fluorescenz. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich ein zähes, gelbes Öl ab, das allen Versuchen, es zur Kristallisation zu bringen, getrotzt hat. Es ist ätherlöslich, wird dagegen von Natronlauge nicht aufgenommen.

2-Propyl-3-äthyl-5, 6-naphthopyrylium-perchlorat.

Formel XXVI. n=3
R=H
$X=ClO_4$

1,7 g Oxynaphtaldehyd werden unter gelindem Erwärmen in 4,6 g Dipropylketon gelöst. Nach Abkühlen wird ein gleiches Volumen 70% Schwefelsäure hinzugefügt. Nach Verlauf einer Stunde ist die Kondensation beendet, und man gibt die berechnete Menge 70% Überchlorsäure zur stark fluorescierenden Lösung. Bevor man mit Äther ausfällt, verdünnt man mit Eisessig. Das Perchlorat wird so meist sofort kristallin erhalten und zeigt nach Umlösen aus Eisessig den Schmp. von 133°. Wie beim Diäthylketon, so läßt sich auch hier mit besserer Ausbeute die Kondensation mittels Chlorwasserstoff durchführen.

Cl-Bestimmung.

0,1944 g Substanz gaben 0,0788 g AgCl.

berechnet für $C_{18}H_{19}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 10,11%	10,03%

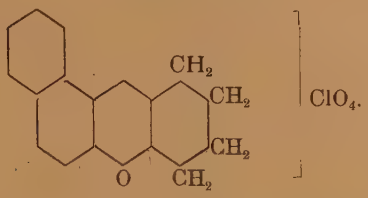
Die Weiterkondensation zum Spirodinaphthopyran war nicht durchzuführen.

Oxydationsversuch dieses Perchlorates.

Perhydrol bringt eine Suspension des obigen Perchlorates in Eisessig schon nach einiger Zeit unter Verschwinden der Fluoreszenz in Lösung. Beim Fällen mit Wasser erzielt man nur eine stärkere Trübung. Nach etwa zwei Tagen hatte sich dann in ganz geringer Menge ein öliges Produkt gebildet, das eine Weiterbehandlung nicht zuließ.

Kondensation von 1 Mol Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol Cyklohexanon.[1])

Perchlorat.



Man löst etwa 1,7 g Oxynaphthaldehyd in 4,5 g Cyklohexanon unter mäßigem Erwärmen auf. Zur Lösung gibt man ca. 6 ccm 70% Schwefelsäure und hält das Reaktionsgemenge 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur. Darauf versetzt man mit der berechneten Menge Überchlorsäure, verdünnt etwas mit Eisessig und fällt das Perchlorat mit Wasser oder Äther aus. Das aus Eisessig umkristallisierte Produkt zeigt einen Schmp. von 213°.

Cl-Bestimmung.

0,1646 g Substanz gaben 0,0710 g AgCl.

berechnet für $C_{17}H_{15}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 10,6%	10,67%

2-Phenyl-3-methyl-5, 6-naphthopyrylium-chlorid.

Formel: XV. X=Cl, $^1/_2$HCl.

Man löst 2,7 g Äthylphenylketon[1]) und 3,4 g Oxynaphtaldehyd in 25 ccm Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein. Nach etwa zwei Stunden ist die Lösung gesättigt und läßt über Nacht das salzsaure Salz als gelbe Nadeln fallen. Nach gründlichem Auswaschen mit Äther zeigt das Produkt den Schmp. von 132°. Lufttrocken wurde das Salz sofort analysiert und dem Chlorwert nach liegt ein halbsaures Produkt vor.

Cl-Bestimmung.

0,3260 g gaben 0,2146 g AgCl.

berechnet für $C_{20}H_{15}OCl$, $^1/_2$HCl:	gefunden:
Cl = 16,37%	16,28%

1) Das zur Kondensation verwandte Cyklohexanon wurde durch Oxydation des Oxyhexamethylens gewonnen. A. 278, 100. (1893)

2) Darstellung des Phenyläthylketons s. Blaise C. r. 133,1217.

2-Phenyl-3-methyl-5, 6-naphthopyrylium-perchlorat.

Formel: XV. $X=ClO_4$.

3 g des salzsauren Salzes werden in 25 ccm Eisessig gelöst und mit etwa 3 ccm Überchlorsäure (70%) versetzt. Nach Verlauf von zwei Stunden ist das Perchlorat in schönen gelben Nadeln mit rötlichem Anhauch ausgefallen. Die Kristalle werden scharf abgesaugt und gut mit Äther gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ergibt sich ein Schmp. von 215°.

Cl-Bestimmung.

0,2746 g Substanz gaben 0,1090 g AgCl.

berechnet für $C_{20}H_{15}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 9,57%	9,82%

2-Benzyl-5, 6-naphthopyryliumperchlorat.[1]

Formel XVII a. $X=ClO_4$.

Läßt man die beiden Komponenten Oxynaphtaldehyd und Methylbenzylketon unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff sich kondensieren, so erhält man, sofern man das Verhältnis 1 : 1 anwendet, ausschließlich blaues Dialdehydsalz. Nimmt man Eisessig als Lösungsmittel, so kann man nach Abfiltrieren des schwer löslichen Dieldehydsalzes mit Überchlorsäure das gelbe Naphthopyryliumperchlorat fällen. Dieses erhält man in guter Ausbeute, wenn man auf 1 Mol β-Naphthol-α-aldehyd $2^1/_2$ Mol Methylbenzylketon zur Anwendung bringt. Das gereinigte, kristallinische Perchlorat besitzt rein gelbe Farbe, löst sich in Aceton und auch in Eisessig gelb mit kräftig grüner Fluorescenz und schmilzt bei 225—226° unter Blaufärbung. Meistens erhält man mit mehr oder weniger blauem Salz verunreinigte Produkte, die man am besten mit heißer Salzsäure trennt, wie unten bereits beschrieben worden ist.

Cl-Bestimmung.

0,3758 g Substanz ergaben 0,1394 g AgCl.

berechnet für $C_{20}H_{15}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 9,57%	9,80%

2) W. Dilthey, Berres, Hölterhoff u. Wübken I. pr. (2) 114, 196. (1926.)

Oxydationsprodukt des obigen Perchlorates[1]).

Formel XXI. a.

Man übergießt das gelbe Perchlorat mit nicht zuviel Eisessig fügt mehrere ccm. Wasserstoffsuperoxyd zu und erwärmt auf dem Wasserbad bei ca 50°.

Angewandt wurden 2,6 g Perchlorat ca. 40 ccm Eisessig und ca. 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd. (3%.)

Das Perchlorat braucht nicht vollständig in Eisessig gelöst zu sein, da während des Oxydationsprozesses von selbst Lösung eintritt. Die anfangs starke Fluoreszenz verschwindet sehr bald. Auf Zusatz von Wasser tritt Fällung eines noch grünlichen Produktes ein, das sich aus heißem Wasser, aus Ligroin, am besten aber aus Alkohol umkristallisieren läßt. Es resultierten nach mehrmaligem Umkristallisieren weiße kleine Nadelkristalle vom Schmp. 144°. Sie lösen sich in conzentrierter Schwefelsäure orange mit grünblauer Fluorescenz, in Sodalösung sind sie unlöslich.

C.- und H.-Bestimmung des bei 100° getockneten Produktes.

5,00 mg Substanz gaben 14,47 mg CO_2 und 2,42 mg H_2O.

berechnet für $C_{20}H_{14}O_3$:	gefunden:
C = 79,5%	78,93%
H = 4,6%	5,42%

Oxim des voranstehenden Oxydationsproduktes.

Formel: XXV.

Man löst 1,2 g des zuletzt genannten Oxydationsproduktes in ca. 20 ccm. Alkohol und fügt erkaltete Lösungen von 0,6 g Hydroxylaminchlorhydrat in 2,5 ccm H_2O und 1,5 ccm Kaliumhydroxyd in 3 ccm Wasser hinzu. Das Reaktionsgemisch wird während einer halben Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Mit viel Wasser verdünnt fällt beim Zugeben von verdünnter Schwefelsäure das Oxim aus.

Anhydrobase des 2-Benzyl-5,6-naphthopyrylium-perchlorates.

Formel: XIX a.

Behandelt man die alkoholische Suspension des 2-Benzyl-5,6-naphthopyryliumperchlorates mit Ammoniak, oder fällt man

1) E. Hölterhoff, Dissertation Bonn 1927.

die Pyridinlösung mit Wasser, so resultiert nicht die farblose Pseudobase, sondern ein öliges intensiv gelbes ätherlösliches Produkt, das fast keine Tendenz zur Kristallisation besitzt. In ganz geringer Menge bilden sich aus den öligen Anteilen nach längerem Stehen bei 0° Kristalle, die tiefe gelbe Farbe zeigen. Bei mehreren Proben fand ich ihren Schmp. bei 94°. Es zeigte sich, daß das Produkt nach Trocknen bei 100° seinen Schmelzpunkt ändert, der dann gegen 180° zu finden ist. Während des Trocknungsprozesses läßt sich eine farblose Form des Körpers nicht beobachten.

Analysenrein wurde der Körper nicht erhalten!

2-Benzyl-3-phenyl-5,6-naphthopyryliumperchlorat.

Formel XVI. $X = ClO_4$.

Man löst 1,7 g Oxynaphtaldehyd und 4,2 g Dibenzylketon in 15 ccm Eisessig und leitet nach Hinzufügen von ca. 5 ccm Überchlorsäure Chlorwasserstoff ein. Die Lösung ist nach ungefähr zwei Stunden gesättigt und scheidet nach längererem Stehen das Perchlorat als dunkelbraunes kristallines Produkt aus. Der Säurerest ist sehr locker gebunden und wird schon nach kurzem Kochen in Alkohol abgespalten. Das reine Perchlorat ist granatglänzend und hat einen gelben Strich. Der Schmelzp. liegt bei 212—214°.

Cl-Bestimmung.

0,1681 g Substanz ergaben 0,0544 g AgCl.

berechnet für $C_{26}H_{19}O_5Cl$:	gefunden:
Cl = 7,94%	8,02%

Anhydrobase des obigen Perchlorates.

Formel XVIII.

Wie schon erwähnt, verliert das voranstehende Perchlorat schon nach kurzem Kochen in Alkohol seinen Säurerest und geht in einen rotorangen Körper über, der durch Umlösen aus verdünntem Pyridin in prächtigen Kristallnadeln zu erhalten ist. Der Schmp. liegt bei 146°. Mit Überchlorsäure liefern sie das Perchlorat zurück. Mehrere Stunden in Eisessig und auch in Essigsäureanhydrid gekocht, hatte sich das Produkt keineswegs verändert. Nach der Analyse und der intensiven Farbe, liegt bei diesem Körper nicht die Pseudobase, sondern

eine Anhydrobase vor, die als ein 2-Benzal-3-phenyl-naphtho-2-pyron zu formulieren ist. (s. Formel XVIII.)

C- und H Bestimmung.

0,1460 g Substanz gaben 0,4816 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.

berechnet für $C_{26}H_{18}O$	gefunden
C = 90,17 %	89,96 %
H = 5,24 %	5,38 %

Versuche.

Versuch über Zinntetrachloridanlagerung an die Spiropyrane.

Die unten beschriebenen Spiropyrane liefern in benzolischer Lösung mit Zinntetrachlorid tieffarbige Verbindungen, die sich durch außerordentliche Unbeständigkeit auszeichnen. Bei Luftzutritt zersetzen sie sich momentan und gehen anscheinend in die salzsauren Salze über.

Kondensationsversuch von α Methoxy-ω-phenylaceton mit Oxynaphtaldehyd.

Während Phenylaceton selbst mit Oxynaphtaldehyd quantitativ sich zum Phenyl-spiro-di-naphthopyran kondensieren läßt, reagiert sein Derivat, das Methoxyphenylaceton, anscheinend nicht in diesem Sinne. Unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff bildet sich aus den beiden Komponenten ein schmutzigrotes Produkt, das kristallin nicht zu erhalten war.

Kondensationsversuch: Methylbenzoylketoxim bezw. Acetylbenzoyl mit Oxynaphtaldehyd.

1,2 g Methylbenzoylketoxim u. 1,3 g Oxynaphtaldehyd werden in wenig Eisessig gelöst und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach zwei Tagen hat sich wenig eines kristallinen braunen Körpers ausgeschieden. Das Produkt ist stickstoffrei und kann daher ein Reaktionsprodukt der beiden Ausgangskomponenten nicht sein. In Ligroin und Äther ist es unlöslich. Fluoreszenzerscheinungen in conzentrierter Schwefelsäure, worin sich das Produkt gelb löst wurden nicht beobachtet. Nach

Umkristallisation aus Eisessig zeigt sich eine starke Erhöhung des Schmelzpunktes. (241°) Ich habe den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Auch mit dem zugrunde liegenden Diketon dem Acetylbenzoyl[1]) reagiert Oxynaphtaldehyd in keiner Weise.

Kondensationsversuch von Diacetyl bezw. Diacetylmonoxim mit Oxynaphtaldehyd.

Diacetyl[2]), wie auch Diacetylmonoxim[3]) haben allen Versuchen sie mit Oxynaphtaldehyd in Reaktion zu bringen getrotzt. Die Kondensation wurde nicht nur mit Chlorwasserstoff, sondern auch mit Bromwasserstoff und Schwefelsäure wie auch mit Alkali erstrebt, doch immer wurde der Aldehyd unverändert zurückerhalten.

Anhang.

Kondensationen von Salicylaldehyd, Benzaldehyd und Anisaldehyd mit Diacetylmonoxim.

Kondensation von 1 Mol Diacetylmonoxim mit 1 Mol Salicylaldehyd.

Man löst 1 g Diacetylmonoxim und 1,2 g Salicylaldehyd in 7 ccm Eisessig und leitet Chlorwasserstoff ein. Schon nach einer halben Stunde scheidet sich in großer Menge ein kristallinischer, gelbweißer Körper aus, der Salzsäure sehr locker gebunden hat. Nach 12stündigem Liegen an der Luft ist der Salzcharakter verschwunden und das Produkt ist ätherlöslich geworden. Auch von Alkalien wird es aufgenommen und ist daraus mit Säuren wieder zu fällen. Aus Ligroin umgelöst, zeigt der Körper den Schmp. von 104—105°. Nach der Analyse handelt es sich um eine Verbindung, die aus den beiden Ausgangsprodukten durch Austritt von einem Mol Wasser entstanden ist.

---

1) Darstellung des Acetylberzol B. 21. 2177 (1888); B. 22, 527. (1889).
2) Darstellung des Diacetyl B. 35,3292; (1902); B. 43, 1958. (1910).
3) Darstellung des Diacetylmonoxim B. 35, 3292. (1902).

N-Bestimmung und C-H-Bestimmung.

0,1982 g Substanz gaben 12,1 ccm N bei 16° u. 748 mm.
0,1304 g Substanz gaben 0,3300 g CO_2 und 0,0646 g H_2O

berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:	gefunden:
N = 6,83%	N = 7,09%
C = 64,36%	C = 64,52%
H = 5,41%	H = 5,18%

Kondensation von 1 Mol Benzaldehyd u. 1 Mol Diacetylmonoxim.

Salzsaures Salz.

Man bringt molekulare Mengen Benzaldehyd (1,06 g) und Diacetylmonoxim (1,0 g) in Eisessig zur Lösung und sättigt während 1½ Stunden mit Chlorwasserstoff. Aus der gelbbraunen Flüssigkeit läßt sich dann mit Äther ein kristallinisches Produkt von Schmp. 188° fällen. Die Ausbeute ist fast quantitativ (1,7 g). Es liegt ein salzsaues Salz vor, und zwar liegen die Analysenwerte bei frisch bereiteten Substanzmengen zwischen normalem und halbsaurem Salz. Beim Liegen an der Luft gibt der Körper seine gebundene Säure sehr leicht ab. Die Kondensation ist unter Austritt 1 Mols Wasser erfolgt.

Cl-Bestimmung einer frisch bereiteten Substanzmenge.

0,2422 g Substanz gaben 0,1730 g AgCl.

berechnet für $C_{11}H_{12}O_2NCl$:	gefunden:
Cl = 15,72%	17,67%

berechnet für $C_{11}H_{12}O_2OCl$; ½ HCl:
Cl = 21,82%

Darstellung der Base.

Nimmt man das voranstehende salzsaure Salz in Alkohol auf und versetzt mit etwas Ammoniak, so fällt augenblicklich die zugehörige Base als farblose kompakte Masse aus. Aus Wasser umkristallisiert erhält man prächtige Nadeln, die ein Hydrat der Base darstellen und 4 Mol Wasser gebunden haben. Der Schmelzpunkt des lufttrockenen Hydrates liegt unscharf gegen 60°, während das kristallwasserfreie Produkt bei 103/104° schmilzt.

Kristallwasserbestimmung:

0,2544 g Substanz verloren 0,0700 g entspricht 27,62%
berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N - 4\,H_2O$ $H_2O = 27,59\%$

N-Bestimmung und C-H-Bestimmung.

0,1522 g Substanz gaben 10,2 ccm N bei 19° und 736 mm.
0,1504 g „ „ 0,3858 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

berechnet für $C_{11}H_{11}O_2N$:	gefunden:
N = 7,41%	7,53%
C = 69,81%	69,96%
H = 5,86%	6,13%

Kondensation von 1 Mol Anisaldehyd mit 1 Mol Diacetylmonoxim.
Salzsaures Salz.

1,4 g Anisaldehyd und 1 g Diacetylmonoxim werden in 5 ccm Eisessig gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Verlauf von 1 Stunde ist die Lösung gesättigt und zu einem kristallinischen Brei erstarrt. Es hat sich ein salzsaures Kondensationsprodukt gebildet, das, wie auch beim Salicyl- und Anisaldehyd, durch Austritt eines Mols Wasser aus den Ausgangskomponenten entstanden ist. Der Analyse nach liegt ein halbsaures Salz vor.

Cl-Bestimmung einer frisch bereiteten Substanzmenge.

0,3038 g Substanz gaben 0,2248 g AgCl.

berechnet für $C_{12}H_{14}O_3NCl$:	
Cl = 13,87%	
berechnet für $C_{12}H_{14}O_3NCl$; ½ HCl:	gefunden:
Cl = 19,46%	18,30%

Die Darstellung der Base erfolgt analog wie beim Benzaldehyd. Aus Wasser umkristallisiert zeigen die farblosen Kristalle, die 2 Mol H_2O enthalten, einen Schmp. von 82/92°, während das kristallwasserfreie Produkt bei 140° schmilzt. An der Luft verfärbt sich der Körper unter dem Einfluß des Lichtes gar bald nach gelb.

Kristallwasserbestimmung.

0,7940 g Substanz verloren 0,1108 g entspricht 14,00%

berechnet für $C_{12}N_{13}O_3N - 2\ H_2O$ $H_2O = 14,12\%$

N-Bestimmung.

0,1610 g Substanz gaben bei 20° und 750 mm 9,2 ccm N.

berechnet für $C_{12}H_{13}O_3N$	gefunden:
N = 6,39%	6,56%

Lebenslauf.

Ich, Hubert Wübken, kath. Konfession, wurde am 31. Oktober 1900 in Billerbeck in Westfalen als Sohn des Kaufmanns Gottfried Wübken und seiner Frau Wilhelmine, geb. Esker, geboren. Ostern 1923 bestand ich an der Oberrealschule zu Münster die Reifeprüfung und widmete mich mit dem S. S. 1923 an der Universität Bonn dem Studium der Chemie. Am 31. Juli 1924 legte ich dort das erste Verbandsexamen ab und am 20. Januar 1926 das zweite. Das Sommer-Semester 1925 verbrachte ich in Wien, wo ich im II. Chemischen Institut der Universität organisch-analytisch arbeitete. Januar 1926 begann ich meine Doktorarbeit, die Juli 1927 beendet wurde.